

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

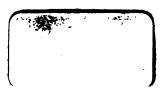
#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Sci 1085.14 (34)



## HARVARD COLLEGE LIBRARY



## ANNALEN

DER

## PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXVL

#### ANNALEN

DER

# PHYSIK

UND

## CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

AOM

J. C. POGGENDORFF.

SECHSTER BAND.

NEBST FUNF KUPFERTAFELM.

LEIPZIG, 1835.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

## ANNALEN

DER

# PHYSIK

UND

## CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN \*

VON

J. C. POGGENDORFF.

SECHS UND DREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND ZWÖLFTER.

HEBST FÜNF KÜPFERTAFELM.

LEIPZIG, 1835. Verlag von Johann ambrosius barth. Sai 1085. 14 (36)

HAR COLLY UNIVERSITY LIBRARY

Digitized by Google

			$\mathbf{h}$				•	
des Bandes	XXXVĬ	der	Annal	en	der	Physik	und	Chemie.

Erstes Stück.	Seite
I. Ueber die Destillationsproducte der Traubensäure; von J. J.	
Berzelius	1
II. Ueber den Gerbstoff und die Gallussäuren; von J. Pelonze.	29
III. Ueber die Destillationsproducte der Aepfelsäure; von Dem-	
selben.	52
IV Ueber die Destillationspreducte der Wein- und Trauben- säure; von Demselben	65
V. Ueber die Destillation des benzoësauren Kalks; von E. Pe-	•
ligot.	69
VI. Ueber die Zusammensetzung der Brenzschleimsäure; von	
Boussingault	78
VII. Versuche über die Bernsteinsäure und einige ihrer Verbin-	
dungen; von F. D'Arcet	80
VIII. Ueber den Holzgeist und die verschiedenen ätherartigen	
Verbindungen desselben; von J. Dumas und E. Peli-	
got	88
Methylen, ein neuer Doppelkohlenwasserstoff, S. 91.  — Methylenbihydrat (Holzgeist), S. 92. — Methylen-	
hydrat, S. 98 Chlorwasserstoff-Methylen, S. 102.	•
- Jodwasserstoff-Methylen, S. 104 Schwefelsan-	. ' '
res Methylen, S. 106. — Oxalsaures, S. 115. — Essig- saures, S. 116. — Ameisensaures, S. 118. — Ben-	
zoësaures, S. 119. — Chloroxalsaures, S. 121. —	
Methylenschweselsäure, S. 122. – Deren Barytsalz,	٠
S. 123. — Sulfomethylan, S. 126. — Oxamethylan,	
S. 127. — Uretbylan, S. 128. — Allgemeine Betrachtungen über die Kohlenwasserstoff - Verbindungen,	
S. 130. — Zur Geschichte des Holzgeistes, S. 134.	٠
- Nachtrag. Fluorwasserstoff-Methylen, S. 139.	
IX. Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff (Ceten) und eine	
nene Reihe stherartiger Verbindungen; von J. Dum as und	
Peligot	139
X. Liquesaction und Solidification der Kohlensäure; von Thi-	,
lorier	141
XI. Ueber die prismstische Zerlegung des elektrischen Lichts;	

,	Zweites Stück.	
I.	Bemerkungen über den Ursprung der Meteorsteine, besonders in Beziehung auf den Aufsatz von Berzelius in die-	
Ī.	sen Annalen; von K. E. A. von Hoff	
ÎII.	Resultate der in den Jahren 1828 bis 1833 auf dem meteo- rologischen Observatorium der Universität zu Kasan ange- stellten Barometer- und Thermometerbeobachtungen; von	,
iv.	E. Knorr	•
v.	nasch	
VI.	Leitern; von F. Mohr.  Beobachtung einer Erdtrombe und Wasserhose zu Cohlenz am 1. Mai 1835; vom Medicinal-Assessor Mohr.	
	Beobachtung eines Erdbebens zu Coblenz; von Demselben. I. Ueber einige Krystallisationsverhältnisse; von C. G. Ehren-	
IX.	berg	
X.	Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols; von J.	
**	Liebig	
	Ueber Platin; von J. W. Döbereiner	
	halb einer Halde; von F. Reich	
	I. Zur Geschichte der Sternschnuppen; von K. E. A. v. Hoff. V. Eine Bemerkung über die Witterung dieses Jahres; von	
	H W Dore	

#### VII

### Drittes Stück.

•	Gente
I. Ueber den Einflus der Drehung der Erde auf die Strö-	•
mangen ihrer 'Atmosphäre; von H. W. Dove	321
II. Das Blitzrad, ein Apparat zu resch abwechselnden galvani-	
schen Schließungen und Trennungen; von Neeff	<b>352</b>
III. Jacobi's Commutator	366
IV. Ueber die Afterkrystalle des Serpentins; von A. Quen-	
stedt	<b>370</b>
V. Bemerkungen zu einer abgektirzten Projection; von Dem-	
selben	379
VI. Untersuchung über des flüchtige Oel der Spiraea ulmaria;	
von C. L'öwig	383
VII. Untersuchungen über die Doppelcyanüre; von E. Bunsen.	404
VIII. Ueber einige Producte der trocknen Destillation; von H.	
Hefs	417
IX. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Atmo-	
sphäre. Erste Abhandlung. Von J. Boussingault	436
Ueber die Möglichkeit, das Daseyn von Missmen zu	
erweisen und über die Gegenwart einer wasserstoff-	
haltigen Substanz in der Lust.	
X. Untersuchungen über die Zusammensetzung in der Atmo-	
sphäre. Zweite Abhandlung. Von J. Boussingault.	456
XI. Chemische Eigenschaften und physische Natur des auf nas-	
sem Wege reducirten Platins; von J. W. Döbereiner.	458
XII. Fernere Mittheilungen über Platin und Osmium-Jodid;	•
von Demselben	464
XIII. Platinanalysen; von L. Svanberg	471
XIV. Triphyllin und Tetraphyllin, verwandte Mineralien	473
XV. Ueber die Krystallform des Schwefelnickels, schwefelsau-	
ren Kupferoxydul-Ammoniaks, Asparagins, kohlenstickstoff-	
sauren Kalis und Kupferzinns; von W. H. Miller	475
XVI. Ueber die Gemengtheile des Euphotids	479
XVII. Zerlegung eines Schwefel-Antimon-Blei; von C. Bou-	
langer	484
XVIII. Ueber die Wirkung der voltaschen Elektricität auf Alko-	
hol, Aether und wäßrige Lösungen; von Arthur Connell.	487

(	DEILE
XIX. Ueber das Milchigwerden der arsenigen Säure; von Chri-	494
etison	٠.
XXUeber die Erscheinungen und Producte einer schwachen	
Verbrennung; von C. J. B. Williams	494
XXI. Ueber das Benzoyl und das Benzimid; von A. Laurent.	497
Viertes Stück.	
I. Zehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elek-	
tricität; von Michael Faraday	505
Ueben eine verbesserte Form der voltaschen Batterie,	
S. 505. — Einige practische Resultate in Bezug auf die	
Construction und den Gebrauch der voltaschen Batte-	
rie, S. 515.	
II. Beschreibung zweier neuen thermo-elektrischen Säulen und	• •
ihres Gebrauchs zu Untersuchungen über die Wärme; von L. Nobili.	EOF
III. Ueber eine Methode, krästige Huseisenmagnete durch Strei-	525
chen zu bereiten; von Friedr. Mohr in Coblenz.	542
• • •	942
IV. Einfache Apparate zur Erläuterung der elektro-dynamischen Erscheinungen; von A. Pinaud.	548
V. Ueber die Zersetzungsproducte des Aethers durch Brom;	040
von J. Löwig	551
VI. Zusammensetzung des flüchtigen Oels der Rinde von Pru-	931
nus Padus; von Demselben	555
VII. Ueber einige merkwürdige Eigenschaften der Westwinde	000
in Dänemark; von H. W. Dove	556
VIII. Vermischte Notizen. 1) Pallas'sche Eisenmasse, S. 560.	-
— 2) Ersahrungssätze über den Stand der Ostsee, S. 560.	
- 3) Aale im artesischen Brunnen, S. 561 4) Stern-	1
schnuppen, S. 562. — 5) Merkwürdiges Stück Bernstein,	
S. 563. — 6) Structur des Diamants, S. 569. — 6) Man-	
gan-Reaction, S. 564.	
Nachweis zu den Kupfertafeln.	566
Meteorologische Beobachtungen, angestellt in Berlin, Sept. bis Dec. 1	835.
the same and a same a	

### DER PHYSIK UND CHEMIE. BAND XXXVI.

#### I. Ueber die Destillationsproducte der Traubensäure; con J. J. Berzelius.

(Aus den Kongl. Svensk. Vetensk. Acad. Handl.)

Die Producte, welche durch trockne Destillation organischer Substanzen entstehen, haben in neuerer Zeit angefangen, der Gegenstand recht genauer Untersuchungen zu werden; dergleichen sind die von Faraday über die verschiedenen Kohlenwasserstoffarten, welche in den Gaslicht-Anstalten gewonnen werden, die von Bussy und Lecanu über die Destillationsproducte der fetten Gele. Reichenbach's entdeckungsreiche Untersuchungen der Destillationsproducte des Büchenholzes, und die von Pelouze über die Destillationsproducte der Gallussäure, des Gerbstoffs und der Aepfelsäure. Dessungeachtet ist dieser Theil der Chemie, trotz der wichtigen Entdeckungen, welche in diesen Arbeiten enthalten sind, noch in seiner ersten Entwicklung. Es ist der Anfang zu einem besonderen Zweige der Chemie, welcher in seinem Fortgang eben so weitläufig werden kann, als die organische Chemie überhaupt, zumal jeder einzelne organische Körper eine oder mehre ihm eigene neue Verbindungen hervorbringen kann, wenn er, bei Ausschluss der Luft, der Einwirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt wird.

Allein nicht genug, dass eigenthümliche Körper erzeugt werden aus jeder besonderen organischen Substanz und dass Gemenge mehrer solcher Substanzen Körper hervorbringen, die sie einzeln für sich nicht zu liefern im Stande sind, können auch die nämlichen Substanzen unter verschiedenen Umständen verschiedene Destillationsproducte geben, je nach der verschiedenen Temperatur und

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

nach der verschiedenen Beimengung unorganischer Körper, besonders aus der Klasse der Oxyde.

Was zunächst die Temperatur betrifft, so erzeugt sie in vielen organischen Verbindungen neue Körper, ehe sich noch etwas anderes Flüchtiges als Kohlensäure und Wasser zu bilden anfängt, und diese Körper werden während der Destillation wieder zerstört. Citronensäure z. B. bildet eine nicht flüchtige Säure und einen bittern extractähnlichen Stoff, welche beide gemeinschaftlich zerstört werden, wenn die brenzliche Citronensaura überdestillirt. Die der Destillation unterworfenen Körper zerfallen bei einer gewissen Temperatur in flüchtige, welche übergehen, und in nichtblüchtige, welche bei dieser Temperatur unverändert bleiben. Bei einer anderen Temperatur zerfallen auch diese in andere flüchtige und feuerfeste Verbindungen, bis endlich bei vollen Glüben nur unzerstörbare: Stoffe in der Betorte zurückbleiben, und die Vorlage ein, Gemenge alter Producte von den verschiedenen Temperaturen enthält, die im Laufe der Operation auf den zur Destillation, angewandten Körper: einwirkten. Diese Zusammenmengung von wielen oft ganz unbekannten Stoffen erschwert die Untersuchung derselben, da es schwierig ist, jeden Stoff für sich darzustellen.

Was ferner die Beimengung verschiedenen unonganischer Stoffe betrifft, so führt sie eine neue Mannigfaltigkeit in den Destillationsproducten herbei. Bishen hat man nur die Einwirkung von Oxyden untersucht. Der Einfluss dieser variirt erstlich nach dem Vermögen der Oxyde, einen größeren oder geringeren Theil der neugebildeten Kohlensäure zu behalten. Mitscherlich's und Peligat's Versuche über die Destillation der wasserhaltigen Benzoesäure unt Kalkerde, wohei ungleiche Destillationsproducte erzeugt werden, je nachdem die Kalkerde sämmtliche Kohlensäure zurückhalten kann, oder bloß die Hälfte derselben, zeigen, wie sich die Producte verändern bei Anwendung einer und derselben Basis in ungleicher Menge. Fügen wir noch hinzu, daß die An-

wendung wasserfreier benzuesaurer Salze mit ungleichem Zusatz von Kalk oder einer andern starken wasserfreien Basis wahrscheinlich audere Producte erzeugt als von Mitscherlich und Peligot beschrieben worden, so zeigt sich eine neue Mannigfaltigkeit je nachdem Wasser zugegen ist oder nicht. Oxyde, welche weder reducirt werden, noch die Kohlensäure zurückhalten, sollten unwirksam seyn; allein sie bedingen die Bildung von Producten, welche, in Verbindung mit ihnen, in einer gewissen Temperatur fenersest sind, in einer höheren aber zersetzi werden; Vermuthlich veranlassen mehre derseiben nicht die Bildung von genau denselben Producten. Die Oxyde, welche ihren Sauerstoff fahren lassen, geben Attlats za verschiedenen Producten, je nachdem sie denselben in einer mehr oder weniger hohen Temperatur und mehr oder weniger vollständig abgeben, und je nach der gröseren oder geringeren Neigung des reducirten Metalls, sich mit Kohle oder Cvan zu verbinden.

Die neuen Verbindungen, welche entstehen, wenn Schwefel mehr oder weniger vollkommen die Stelle des Swerstoffs ersetzt, sind noch gar nicht der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Diese werden erhalten, wenn Schwefel, Schwefelbasen oder Schwefel-Sauren mit dem zur Destillation bestimmten organischen Körper gemengt werden, und es ist vorauszusellen, dafe die verschiedene Menge uter verschiedene Schwefelgehalt und die Veilendrechaftisgrade der angewandten Schwefelbusen sine analoge Verschiedenstrigkeit in den Resultaten hervolbringen welden als die Anwendung von Oxyden. Erwägt man noch den Binfless, welchen Selen, Tellur, Phosphor, Arsetlik u. si w., oder solche Metalle, die sich wührend der Destillation mit Sauerstoff oder Kohle verbinden können, auszuüben fähig sind, so zeigen sich neue Veranlassungen zu veränderten Producten. Kurz dieses

<sup>1)</sup> D. b. den Sauerstoffsäuren entsprechende Schwefelverbindungen.

Feld kann als unerschöpflich an Gegenständen zu neuen Latersuchungen angesehen werden.

einfachsten und wenigst gemengten Destillationsproducte halten denn je mehr wir diese kennen, desto besser wird auch das Studium der zusammengesetzteren gelingen.

"Dip, vortrefslichen Untersuchungen, die wir über die trockne. Destillation einiger vegetabilischen Säuren Pe-louze zu danken haben, veranlasten mich, eine ahgebegehene Datersuchung über die Destillationsproducte der Traubensäure, wieder aufzunehmen, und wiewahl mir im Laufe derselben dieser aufzunehmen, und wiewahl mir im Laufe derselben dieser aufzunehmen, das die Achren, welche ich auf dem von ihm verlassenen Felde aufgelesen habe, nicht ohne allen Werth seyn werden.

1). Uiber die hrenzliche Tranbensaure, eine neuereigenthumliche Saure, gebildet durch Destillation der Weinsaure und Tranbensaure.

Weinsäure und Traubensäure, welche ich die Ehre hatte der K. Aeademie im Laufe des Jahres 1830 vorzulegen 1), begann ich auch die Veränderung der Traubensäure durch die trockne Destillation zu untersuchen, und glaubte zu finden, dass dabei eine bis dahin unbekannte slüchtige Säure erzeugt werde 2), die bestimmt verschieden sey von der sogenannten brenzlichen Weinsäure. Allein wegen anderer Geschäfte wurde diese Untersuchung abgebrochen, bis, wie ich eben angeführt, durch Pelouze's Untersuchungen der Destillationsproducte der Galläpfelsäure die Wiederaufnahme derselben ein neues Interesse für mich bekan. Während dieser Zeit ist die zuvor be-

the set that down is down

Commence of the contract of th

<sup>1)</sup> Annalen, Bd. XIX S. 305.

<sup>2)</sup> Traité de chimie par J. J. Berselius, Paris 1831. T. V. p. 84.

kannte brenzliche Weinsäure von Gruner untersucht i), und dadurch ein bestimmter Vergleich mit dieser letzteren erleichtert worden, und emdlich hat auch Pelouze 2); einen Vergleich zwischen den Destillationspreducten der Weinsäure und Traubensäure angestellt, und dabei gefunden, daß die letzteren den ersteren ganz gleich seyen, und hauptsächlich bestehen aus brenzlicher Weinsäure und Essigsäure, so concentrirt, daß sie fast krystallisire.

Wiewohl ich einerseits Pelouze's Angabe, daß Wein- und Traubensäure dieselben Products bei der trocknen Destilation geben, richtig befunden, so habe ich doch andererseits nicht gleiches Resiltat wie er erhalten in Betreff der un Menge reichlichsten Bestandtheils, welchen er wegen des Geruchs für doncentrate Essigsäure hielt. Gewissischthält er Essigsäure, aber der hauptsächlichste Theil desselben ist die neue, zuvor unbekannte, flüchtige Säure, welche ich brenzliche Tombensäure, Acidum pyrubicum, nennen will, andeutend mit dem lateinischen Namen den Ursprung der Muttersäure, die Weintraube, Uca 3).

Die verwitterte Traubensäure wurde destillirt in eil ner tubulirten Glassetorte, auf einer Sandkapelle, deren Hitze durch Regulirung des Zugs auf einem fast unveränderlichen Punkt erhalten werden konnte. Die Masse begann ein wasserklares Destillat zu geben, von acharf saurem Geschmack und einem Geruch nach Essigsäure; allmälig kam eie zum Schmelzen, ward grau und begann aufzuschwellen, so dass sie nahe daran war, in den Rettortenhals zu steigen. Nun wurde der Stöpsel der Tu-

<sup>1)</sup> Trommsdorff, Neues Journal, Bd. XXIV. St. 2 S. 55.

<sup>2)</sup> Annales de chim. et de phys. Juillet 1834, p. 297. (Siehe Aufsatz IV dieses Hefts.)

<sup>3)</sup> Einige haben die Traubensäure Acidum racemicum genannt, von racemus, Traube, was mir indels scheint wenig gut hergeleitet au seyn.

bulatur herausgezogen und die Mense mit einem Platinstift umgerührt, wodurch sie leicht zum Zusammensinken gebracht wurde. Diese Operation wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Ohne diese Vorsichtsmasaregel geht die Destillation äußerst langsam, und die aufgeschwollene Masse seint sich gapz und gar in den oberen Theil der. Retorte, während der untere ganz tracken wird. So lange die Destillation dauert, entwickelt sich auch beständig ein Strom Kohlensäuregas in Begleitung von Dämpfen, die nach Essigsaure riechen, und sich in Wassar auffangen lasten, wenn man das Gas in dasselbe leitet; das Wasser wird dabei ganz sauer und enthält sowohl. Essigsaure als brenzliche Weinsaure. Das übergehende Destillet wird elimälig immer concentrirter und erhält einen Stich in's Gelbe, welcher indess auch bei den letzten Tropfen nur schwach ist, sobald nämlich die Masse in der Retorte nicht über 220° C. erhitzt wird. Der Rückstand in der Betorte wird allmälig immer schwärzer, hört endlich auf zähe zu seyn und hocht ohne Aufschwellen; wenn endlich bei 220° C. nichts mehr übergeht und der schwarze Rückstand in der Retorte eine halbstüssige Beschaffenheit hat, ist die Operation für diese Tempe-Man hat alsdann in der Reterte eine ratur beendet. Masse, welche nach dem Erkalten hart ist, und wie Kohle aussieht; ich werde späterhin auf sie zurückkommen. Wenn man nun die Hitze so weit verstärkt, dass auch diese Masse anfängt zersetzt zu werden, so entstehen Producte einer andern Art. z. B. brenzliche Oele, brennbare Gase, eine dunkelbraune Flüssigkeit u. s. w., welche, wenn sie dem zuvor Uebergegangenen beigemengt wären, die Abscheidung der verschiedenen Körper bedeutend erschweren würden.

Das erhaltene Destillat enthält sichtbar kein brenzliches Oel, aber das zuletzt Uebergehende wird bei Verdünnung mit Wasser getrübt. Es hat einen der Essigsäure ähnlichen etwas brenzlichen Geruch, einen brennend saureh, ungefähr mit dem der Schwefelsäure tibereinkommenden Geschmick und eine bläfsgelbe Farbe. Es kann im Wassenbade umdestillirt werden, aber diefs geht äußerst langsam. Endlich bleibt ein dieker brauner Syrup zurück, der nicht mehr fließt und zuweilem mit Krystallen von brenzlicher Weinsäure durchzogen ist, gewöhnlich aber nicht. Diese Verschiedenheit hängt von der Temperatur während der Destillation ab. Je langsamer sie geht, desto mehr wird von dieser Säure erhalten. Auch auf die Beschaffenheit dieses Rückstandes werden, wir noch wieder zurückkommen.

Der zuletzt übergehende Theil der Säure fliesst träge; ich hahe ihn von einem specifischen Gewicht bis zu 1,2792 erhalten, und er riecht weit schwächer als der zuerst übergegangene dünnere Theil. Dieser enthält bedeutend mehr Essigsäure als der folgende, wiewohl die brenzliche Traubensäure die erstere an Menge übertrifft. Wird sie mit Alkali gesättigt und im Wasserbade destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht als das Wasser; allein die Menge des Stoffs, welcher diess geringere specifische Gewicht verursacht, ist so unbedeutend, dass wenn ich das Destillat auf die geringste Quantität beschränkte, welche ich zur Bestimmung des specifischen Gewichts benutzen konnte, dieses doch nicht weiter als bis 0,99 herabkam. Ich führe diess' als Beweis an, dass sich entweder Holzgeist oder ein anderer ihm analoger Körper bildete, den ich indess nicht weiter untersucht habe.

Das Destillat ist weniger schwächer gefärbt als die angewandte Säure. Auf gleiche Weise umdestillirt, giebt sie die Säure doch nicht farhlos, selbst wenn die Destillation im luftleeren Raum vorgenommen wird. Diese Operation ist von einer Zersetzung begleitet, bei welcher Kohlensäure sich entwickelt und ein brauner extractähnlicher Stoff zurückbleibt. Die Entwicklung der Kohlensäure ist gering; man sieht nicht, dass sie in der Flüssig-

keit Blasen bildet, und sie konnte eingeschlossen werden in einen ziemlich zerbrechlichen, vor der Lampe ausgeblasenen Apparat, der vor der Destillation luftleer gemacht und zugeschmolzen worden war, und dessen luftleerer Raum wenig mehr hetrug als das Volum der Säure; als indess die Retortenkugel des Apparats mit einer Feile geritzt wurde, entstand eine schwache Explosion. Die Menge des Extracts zeigte, dass die Zersetzung der Säure bei der Destillation beträchtlich war. Auch dieser Rückstand soll der Gegenstand unserer Untersuchung werden, nachdem wir die Traubensäure abgehandelt haben.

Die destillirte Säure besteht aus brenzlicher Traubensäure und Essigsäure, Wasser und einer geringen Menge des geistigen Stoffs, gefärbt durch eine sehr geringe Menge von den Zersetzungsproducten der Säure, welche sich immer bilden, wenn die etwas concentrirte Säure auch nur gelinde erwärmt wird. Man könnte auch Ameisensäure darin vermuthen, allein wenn dieselbe auch wirklich darin vorhanden seyn sollte, so ist doch die Menge derselben so gering, dass keine merkliche Reduction entsteht, wenn die Säure mit einer Lösung von Platinchlorür gemengt und gekocht wird.

Aus dem Angeführten ist schon vorweg einzusehen, dass die brenzliche Weinsäure sich durch Destillation ihrer Salze mit Schweselsäure gar nicht rein erhalten läst.

Um sie in einem einigermaßen concentrirten Zustand kennen zu lernen habe ich zwei Wege eingeschlagen. Der einfachste ist der, die umdestillirte Säure im lufleeren Raum über concentrirter Schweselsäure abzudunsten, bis zur Consistenz eines Syrups, der nicht mehr sließt und sich zu Fäden ausziehen läßt, worauf er nicht weiter concentrirt werden kann. Die Schweselsäure absorbirt das Wasser und die Essigsäure, und läßt die brenzliche Traubensäure zurück, welche in dieser Temperatur nicht slüchtig ist. Auch an offner Lust kann diese Con-

centurung bewerkstelligt werden, doch nicht bis zu demselben Grad, und auf keine Weise lässt sich die Essigsäure vollständig sortschaffen.

Der andere Weg zur Reinigung der Säure besteht darin, dass man sie mit frisch gesältem und gewaschenem kohlensauren Bleioxyd sättigt; dabei fällt das breuzlich traubensaure Salz in Gestalt eines körnigen Pulvers nieder, welches sich auswaschen läst; dies wird mit möglichst wenigem Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch die Mutterlauge, welche sich in der Kälte niemals vollständig sättigen lässt, kann nach freiwilliger Abdunstung, wobei Essigsäure fortgeht und die brenzliche Weinsäure als eine gummiähnliche zerborstene Masse zurückbleibt, auf gleiche Weise behandelt werden, wenn sie nicht während des Abdunstens gelb wird, was leicht der Fall ist.

Die so erhaltene Säure ist farblos, wird aber beim Abdunsten unter der Luftpumpe schwach gelb.

In diesem Zustand ist die Säure ein zäher Syrup, welcher auch nach einem wochenlangen Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raum kein Zeichen von Krystallisation oder weiterer Concentration liefert. Sie hat in der Kälte keinen Geruch, erwärmt aber einen stechend sauren, einigermaßen dem der Salzsäure ähnlich; ihr Geschmack ist scharf sauer, hinterher erregt sie aber im Schlunde einen bittern. Mit Wasser, wasserfreiem Alkohol und Aether läßt sie sich in allen Verhälnissen mischen.

Die Zusammensetzung und das Sättigungsvermögen dieser Säure wurden hauptsächlich durch die Analyse ihrer krystallisirten Salze mit Natron und Silberoxyd zur Basis ausgemittelt.

1,636 Grm. des in gewöhnlicher Lufttemperatur über Schwefelsäure unten einer Glasglocke getrockneten Silbersalzes verloren bei 100° C. in einem Strom wasserfreier Luft nichts an Gewicht; das Salz war also wasser-

frei. Es wurde in einem Rorcellantiegel erhitzt, und zwar so, dass die Hitze das Selz blos in einem Paukt am Rande tras. Das Salz fing hald Fewer an diesem Punkt, und fuhr dann sort: aus sich selbst zu glühen. Das zurückgehliebene schneeweisse Silber, welches die Form der Krystallschuppen behalten batter wurde durchgeglüht und nach dem Erkalten gewägt. Es wog 0,904 Gran. Das Atomgewicht, hienach berechnet, ist 994,44. Mohre Analysen des Silbersalzes gaben dasselbe Resultat.

1,041 Grm. Krystalle des Natronsalzes, ohne bemerkenswerthen Verlust in wasserfreier Luft von 100° C. getrocknet, wurden in schwefelsaures Natron verwandelt. Dies wog 0,671 Grm., was für das Atomgawicht der Säure == 993,047 giebt.

0,776 Grm. des nämlichen Silbersalzes; welches zu der ersten Analyse angewandt worden, und nach dieser 0,31448 Grm. brenzlicher Traubensäure enthielt, wurden mit Kupferoxyd verbranat. Es gab 0,5225 Grm. Kohlensäure und 0,1045 Grm. Wasser. Mit gleichem Resultat wurden noch zwei Analysen angestellt. Diese giebt die Zusammensetzung der Säure.

•	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohle	45,80	46,042	458,628=6
Wasserstoff	3,68	3,763	37,488=6
Sauerstoff	50,52	50,195	500,000 = 5
		100,000	996,116.

Die empirische Formel für ihre Zusammensetzung ist also  $= G^6 H^6 O^5$  und ihr Sättigungsvermögen 10,2.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der der Säuren, aus welchen sie durch Destillation entsteht, nämlich mit C<sup>4</sup> H<sup>4</sup> O<sup>5</sup>, so findet man, dass sie auf eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome anderthalbmal so viel Radikal enthält als die Weinsäure und Tranbensäure.

Wir kennen nun eine genze Reihe von Säuren, welche Kohle und Wasserstoff in gleicher Atomenzahl ent-

halten, und welche man folglich als verschiedene Oxydationsgrade eines und desselhen Radikals hetrachten kann Z. B.:

> Ameiseusäure = CH+3O Citronensäure = 2CH+4O Weinsäure = 2CH+5O Brenzliche Traubensäure = 3CH+5O = 3CH+3O

Indess läst sich auch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass jede dieser Säuren ein eignes Radikal habe, aber eine isomerische Modification von derselben Verbindung. So z. B. ist es ans dem Vergleich
mit den unorganischen Säuren, welche 5 Atome: Sauerstaff enthalten, ganz wahrscheinlich, dass sowohl die
Weinsäure und Traubensäure, als auch die brenzliche
Traubensäure zwei Atome Redikal enthalten, und dass
die rationelle Zusammensetzungsformel der ersteren durch
2C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>+5O und die der letzteren durch 2C<sup>3</sup>H<sup>3</sup>+5O
ausgedrückt werden kann.

Will man sich übrigens zu einer andern Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säuren bekennen, welche in neuerer Zeit ausgezeichnete Anhänger gefunden hat, so kann man sagen, sie bestehe aus 1 Atom Essigsäure und 2 Atomen Kohlenoxyd, aus 1 Atom Ameisensäure und einem Körper, zusammengesetzt aus C4H4O2; aus 1 Atom brenzlicher Weinsäure und 1 Atom Kohlensäure (wohei Pelouze's Analyse der brenzlichen Weinsaure, C5 H6 O3, zum Grunde gelegt ist), aus einem Atom. Alkohol. (C+HEO) und 2 Atomen Kohlensäure. Ohne Zweisel kann man, wenn man auf diese Weise seiner Speculation freien Lauf läfst, noch viele andere Vozstellungsweisen über ihre Zusammensetzung erhalten; allein sie ermangeln allen Interesses, so lange sie nicht durch Substitutionen oder Ausschsidungen eines der vermutheten Bestandtheile unterstützt werden...

Die brennliche Traubensäure verbindet sieh mit Ba-

sen zu Salzen, von welchen verschiedene recht gut krystallisirt erhalten werden; allein sie zersetzt sich durch Wärme leicht, selbst in ihren Verbindungen mit den stärkeren Basen, so dass man die Säure beim Sättigen nicht sehr concentrirt anwenden muss, weil sie dabei sogleich gelb oder braun wird. Ueberdiels haben diese Salze die Eigenschaft, in zwei Modificationen existiren zu können, von denen ich die eine die krystallinische und die andere die gummiähnliche nennen will. Die ersere entsteht, wenn die Mitwirkung der Warme ausgeschlossen wird, und desto sicherer je kälter die Bereitung des Salzes geschehen kann. Die letztere dagegen entsteht, wenn eine verdünnte Lösung des Salzes gekocht und sodann abgedunstet wird. Am sichersten glückt ihre Bereitung, wenn die Verdunstung in der Warme geschieht; aber sie tritt auch bei freiwilliger Verdunstung ein, wenn die Verwandlung beim Kochen richtig vor sich gegangen ist. Bei einigen, z. B. bei den Salzen der alkalischen Erden entsteht sie durch eine ganz gelinde Erwärmung, und es ist mir nicht bekannt, dass das Salz dann aus der gummiähnlichen Modification wieder in die krystallinische zurückgeführt werden kann. Eine im Kochen gesättigte Lösung eines Salzes in seiner krystallinischen Modification schiefst in den meisten Fällen beim Erkalten wieder an, so dass zur vollständigen Umwandlung bestimmt erfordert wird, dass die Lösung, welche erwärmt wird, eine etwas verdünnte sey. Die trocknen Salze beider Modificationen ertragen keine höhere Temperatur, ohne gelb zu werden. Viele gelben sich bei + 100° C., mehre ertragen diese Temperatur; aber bei 120° C. werden sie allegelb. Sie erhalten dabei eine citronengelbe Farbe; welche in höherer Temperatur schön orangegelb wird. Diese Veränderung ist von gleicher Art wie die, welche die wasserhaltige Säure von der Wärme erleidet, nur mit dem Unterschied, dass sie mit einer so schwachen Basis. wie Wasser weit vollständiger wird. Von concentrirter

Schwefelsäure, werden die trocknen Salze dieser Säuren tsäg zersetzt. Das Gemenge erwärmt sich wenig oder gar nicht. Wird es gelinde erwärmt, so bekommt es einen stechend sauren Geruch, welcher dem von sehr verdünntem Salzsäuregas ähnelt. Wird es im Wasserbade destillirt, so geht etwas unveränderte brenzliche Traubensäure über, aber lange bevor die Masse den Siedpunkt erreicht hat, wird sie schwarzbraun, und die Säure aum größten Theil zerstört. Geschieht die Destillation auf dem Sandbad, so lange noch etwas übergeht, so erhält man ein Gemenge von Essigsäure und brenzlicher Traubensäure, und der salzartige Rückstand hinterlässt bei der Auflösung eine schwarze Masse, welche von gleicher Natur ist mit dem welcher bei trockner Destillation der Traubensäute zurückbleibt. Der größte Theil der Salze, dieser: Saure mit Metalloxyden oder eigentlichen Erdarten sind lüslich sowohl im kaustischen als kohlensauren Alkali.

Die brenzlich traubensauren Salze sind im Allgemeinen wenig löslich in Alkohol, desto weniger, je concentrirter er ist; allein mehre von ihnen sind doch auch zu einem geringeren Grade selbst in wasserfreiem Alkohol löslich, Dagegen sind sie unlöslich in Aether. Eins ihrer Kennzeichen in aufgelöster Form ist, dass sie durch Eintröpflung einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes oder durch ein hineingelegtes Krystallbröckehen von schweselsaurem Eisenoxydul tief roth werden. Mit hineingelegtem schweselsauren Kupferoxyd entsteht, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist, ein fast weiser Niederschlag, welcher sich aber erst in einigen Stunden: zeigt.

Die brenzliche Traubensäure ist eine stärkere Säure als die Essigsäure; die treibt die letztere beim Abdunsten aus, und aus deren löslichen Salzen fällt sie die Basen, mit denen sie schwerlösliche Verbindungen eingeht.

Mit den meisten Basen giebt sie Salze. Diese sind, trocken, eine durchscheinende gammiähnliche farblese Substant, welche Lackmuspapier röthet, aber nicht sehr sauer schmecht. Viele darunter, besonders von den im neutralen Zustand unlöslichen, werden vom Wasser zersetzt; andere zwar nicht vom Wasser, aber vom Alkahol, und nuch andere, z. B. die Alkalisalze, nicht einmal vom Alkahol, der blofs die unverbundene Säure aufnimmt.

Das Kalitaliz ist zeifliefslich. Ueber Schwefelsäute abgedunstet füllt es sich mit kleinen Krystallschappen, welche an der Luft wieder verschwinden. Erhitzt man eine etwas verdännte Lösung zu gelindem Kochen und dunstet sie dann über Schwefelsäure ab; so trockhet sie zu einer farblosen, klaren, geborstenen, gommithnlichen Masse ein, welche an der Luft wieder feucht wird.

Das Natronsalz krystallisirt beim freiwilligen Abdun-Aus einer Mutterlauge, welche estigsähres Nation enthält, wird es in großen platten Prismen erhalten welche an den Enden rechtwinklich abgeschnitten sind und einander oft rechtwinklich kreuzen. Aus einer Lösung. worin die fremde Mutterlange fehlt, werden diel Krystalle nicht so groß. Sie krystallisieen dann theile in rechtwinklichen Tafeln, theils in langen prismatischen Bisttern, die an den Enden schief abgeschnitten sind. Diese uncheiche abstumpfungsweise der Krystalle beruht darauf. was die eine Seite des Prismas beim Anschießen die brestore wird. Die Krystalle sind etwas biegsam, und zwischen den Fingern zerrieben, fühlt sich ihr Pulver!sanst an, wie das vom Talk. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser und werden bei 100° C. nicht gelbt. Das' Salz ist löslich in Wasser. Wird diese Lösung im Kochen gesättigt, so gesteht eie beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen, aus deren Zwischenräumen die Mutterlauge abriant. Es lost sich in höchst geringer Menge in siedendem wasserfreien Alkohol, welcher beim Erkalten nichts absetzt. Je wasserhaltiger der Alkohol ist, desto mehr löst er, doch kann eine kalt gesättigte Auflörung durch Alkohol von 0,883 gefällt werden, so

dass der größte Theil des Salzes sich abscheidet. Auf diese Weise kann es von eingemengtem essigsauren Natron gereinigt werden!

Seine gummiähnliche Modification erhält man, wenn man eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes bis zum Kochen erhitzt und sodann über Schwefelsäure abdunstet. Es wird dann in Gestalt einer gesprungenen wasserklaren forblosen Masse erhalten. Dunstet man es in der Wärme ab, so wird es immer gelb; altein in beiden Fällen zeigen sich, wenn es auf einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, neugebildete Krystalie, ob vermöge einer Rückkehr zur krystallinischen Modification, oder wegen unvollkommenen Uebergangs zur gummiähnlichen, wobei der krystallinische Theil anfangs am Anschießen gehindert wurde, später aber, als das Gummi an der Luft weich geworden, aflinalig anschols - weils ich nicht mit Sicherheit, doch ist Letzteres mir wahrscheinlicher, desbalb : weil ich selten darch Kochen einen se vollständigen Uebergang erhalten habe, dass moht z. B. schwoselsaures Kupferoxyd are eitter in der Warme concentrizten Lösung eine Portion Kupferoxydsalz von der krystallinischen Medification abgeschieden hätte:

Wenn das neutrale Natronsalz mit etwas contentificer brenzlicher Traubensaure gerieben wird, so verbindet es sich damit zu einem souren Salz, welches sich bald zu einer durchscheinenden Gallerte verdickt, und zu einer geborstenen Masse eintrocknet; die vom Glase ablaist. Alkohol zieht aus dem trocknet; die vom Glase ablaist. Alkohol zieht aus dem trocknet Salze das, was in Sähre zu viel hinzugesetzt ward, und läst ein leichtes aufgeschwollenes weises Pulver zurück, welches bitter und sehr schwach säuerlich schmeckt, aber Lackmuspapier stark röthet. Abermals aufgelöst, bleibt dann nach dem Eintrocknen eine weise gesprungene Masse zurück.

Das Lithionsalz ist ziemlich schwerlöslich, schießt in einer Rinde von Krystallkörnern an, und läßt sich, wenn die Lösung fast gesättigt ist, in der Wärme ab-

dunsten, ohne gelb oder gummähnlich zu werden; wenn aber eine sehr verdünnte Lösung im Wasserbade zur Trockne abgedunstet wird, so erhält man ein farbloses, hartes, indes nicht zerborstenes gummiähnliches Salz, welghes sich im Wasser leichter löst als das krystallisirte.

Das Ammoniaksalz kann schwerlich in fester Gestalt erhalten werden; und es hinterläßt nach freiwilligem Abdunsten eine zerfließliche gelbe Masse von einem äufserst hitteren Geschmack, nicht von einem scharfen oder stechenden, wie von einem Ammoniaksalz, sondern ähnlich dem des bitteren Körpers, in den die Säure bei der Destillation im Wasserbade verwandelt wird. Diese Masse ist unlöslich in Aether und auch nahe so im wasserfreien Alkohol; aber ätzendes Kali entwickelt viel Ammoniak aus ihr.

Das Barytsalz 1) schiefst in großen, breiten, glänzenden Schuppen au, welche sich an der Luft unverändert halten. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, und enthält 5,45 Procent oder 1 Atom Krystallwasser; dieß geht hei 100° C. fort, und das Salz bekommt dann ein milchweißes mattes Aussehen. Wird die Lösung des Salzes erwärmt, selbst nur ganz gelinde, so hat es sein Krystallisationsvermögen verloren und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche, an der Luft getrocknet, 10,33 Procent oder 2 Atome Wasser enthält, und selbst in siedendem Wasser sehr träglöslich ist.

Das Strontiansalz ist weniger leichtlöslich als das vorhergehende, und schießt bei freiwilliger Abdunstung zu einer krystallinischen zusammengewebten Masse an. rührt man dieses trockne Salz mit Wasser an, so wird dieß dadurch flimmernd, oder, wie man es nennt, chatoyante. Aus seiner im Kochen gesättigten Lösung schießt

Digitized by Google

Die Salze der alkalischen Erden wurden durch kalte Auflösung der kohlensauren Erden in der etwas verdünnten Säure und durch nachherige freiwillige Abdunstung bereitet.

es beim Erkalten in denselben flimmernden Schüppchen an. Es enthält 12 Procent oder 2 Atome Krystallwasser. Die gummähnliche Modification bildet ein farbloses durchscheinendes Salz, welches in gelinder Wärme Sprünge bekommt und milchweiß wird. Dann enthält es kein chemisch gebundenes Wasser mehr.

Das Kalksalz schießt in einer Rinde von krystellinischen Körnern auf der Oberstäche der Flüssigkeit an. Durch Auslösung im kalten Wasser und freier Abdunstung bei niederer Temperatur erhält man es wieder angeschossen; allein die geringste Erwärmung, bloß bis zur Wärme der Hand, versetzt es in die gummiähnliche Modification. Es giebt kein saures Salz, weil Aether allen Ueberschuß an freier Säure auszieht.

Das Talkerdesalz kann schwerlich anders als in der gummiähnlichen Modification erhalten werden. Doch giebt es auf der Oberstäche einige Zeichen von körnigen Krystallen. Es wird in gelinder Wärme leicht gelb. Die Salze der alkalischen Erden werden vom kohlensauren Alkali gesällt, ohne dass der Niederschlag sich wiederum löst.

Das Thonerdesolz 1) trocknet zu einem Syrup ein, der weich bleibt. Das in Ueberschuss angewandte Hydrat der Erde schwillt zu einem gelatinösen basischen Salze auf. Die Lösung des Salzes wird weder von ätzenden, noch von kohlensauren Alkalien gefällt.

Das Beryllerdesalz trocknet zu einer durchsichtigen, gesprungenen, süß schmeckenden Masse ein. Der Ueberschuß der Beryllerde verwandelt sich in ein basisches Salz. Die Auflösung des Salzes wird nicht von ätzendem oder kohlensaurem Alkali gefällt.

Das Yttererdesalz trocknet zu einer klaren, harten, nicht gesprungenen, zuckersüßen Masse ein. Bei Wiederauflösung in Wasser setzt sich ein Theil des Salzes

<sup>1)</sup> Die Salze der eigentlichen Erden wurden durch Sättigung der Säuten mit dem noch seuchten Hydrat der Erden bereitet. Peggendors Annal, Bd. XXXVI.

in weisen Flocker-ab, und das Ausgelöste, abermals eingetrocknet, erzeugt eine gummiähnliche Masse wie zuvor. Am liesten gehält, man das neutrale Attererdesalz, wenn man zu einer ennentrieten Lösung von brenzlich traubensamem Natzon eine, Lösung von Chloryttrium hinzusetzt; dann schießt das Salz nach einigen Stunden in Form einer Rinde von weißen Körnern an. Es ist etwas träglöslich in Wasset. Die Lösung wird sowohl von ätzendem als kohlensaurem Alkali gefällt, aber von einem Ueberschus desselben wieder gelöst.

Das Zirkonardesale ist löslich in Wasser, und wird nicht von ätzendem Ammoniak gefällt.

Das: Thorardesalz verhält sich ähnlich.

Das Manganoxydulsalz giebt bei freiwilliger Abdunstung eine milchweifae unregelmäßig angeschossene Masse, bestehend aus kleinen Krystallschüppehen, ganz dem Strontiansalze ähnlich. Ein Mal abgesetzt, ist das Salz sehr träglöslich in Wasser, und die Krystallschüppehen geben der Flüssigkeit; beim Umrühren ein glimmerndes Ansehen. Das Salz löst sich leichter in warmen Wasser, und geht beim Abdunsten in der Wärme in die gummiähnliche Modification über. Es wird leicht braun, aber der größte Theil des Gefärbten bleibt bei abermaliger Behandlung des Salzes mit Wasser ungelöst. Das gummiähnliche Salz ist leicht löslich in Wasser.

Das Eisenoxyduksalz erhält man in seiner krystallinischen Medification, wenn men in eine kalte, fast gesättigte Auflösung des Natronsalzes einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul legt und die Oberfläche der Flüssigkeit mit Oel übergießt, um die Rildung eines hasischen Oxydsalzes zu verhüten. Die Flüssigkeit wird sogleich dunkelroth, und nach 24 Stunden ist sie erfüllt mit krystallinischen Körnern von einer heller rothen Farha als die Flüssigkeit. Diese Krystallkörner können durch kaltes Wasser, in welchen sie sich träge lösen, befreit werden von der rothen Mutterlauge, welche eine Por-

tion von Oxydalsalz aufgelöst enthält, möglicherweise in Form eines Doppelsalzes. Das ausgewaschene Salz, dörch Auspressen vom Wasser befreit und über Schwefelsäure getvocknet; hat eine schön fleischröthe Farbe, fast wie ein Kebaltsalz, und verändert sich in trockner Form an der Luft nicht. Es löst sich sehr wenig in Wasser; die Lösung zieht sich in's Gelbe, schmeckt wie Eisen-oxyddlsalze, und wird von Ammoniak grau oder graublau gefählt.

In seiner gummikhnlichen Modification wird diess Salz erhalten, wenn man Eisen mit Hüsse von Würme in der etwas verdümten Saure unter einer Decke von Oel austöst. Die Austösung geht langsam, und wird nach und nach so dunkelroth, das sie ganz undurchsichtig erscheint. Wenn alle Wasserstoffentwicklung ausgehört, bat man eine dicke Flüssigkeit von einem süsslichen zusammenziehenden Geschmack. In der Wärme trocknet sie zu einer weichen Masse ein, welche in der Kälte erhärtet. Die Farbe derselben ist sast schwarz. Sie löst sich wieder sowohl in Alkohol als in Wasser mit dunkelrother Farbe, und, wenn die etwas verdünnte Lösung in den Wärme abgedunstet wird, sällt ein basisches Oxydsalz nieder, während sich in der Lösung ein neutrales Chydsalz bildet, und die Farbe bedeutend heller wird.

Das Eisenoxythsalz, bereitet durch Auflösung von nuch feuchtem Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung der Säure, hat die gewöhnliche Farbe der Eisenoxydsalze. Es trocknet zu einer rothen, in Wasser und Alkohol wieder löslichen Masse ein: Seine Lösung wird nicht von ätzendem Ammoniak gefällt: Das Gemenge, der freiwilligen Abdunstung überlassen, giebt einen zähen Syrup, welcher sich wieder klar in Wasser löst und mit feuerfestem Alkali kein Ammoniak entwickelt. Das Eisenoxydsalz wird von ätzendem oder kohlensaurem Kali oder Nation nicht gefällt. Das Eisenoxydsalz dagegen, welches sich durch Oxydation an der Luft beim Abdun-

sten aus dem gummiähnlichen Oxydulsalz. Bildet; giebt einen braunen Niederschlag und löst sich ganz wenig in einem Ueberschusa des zugesetzten Fällmittels. Das bissische Oxydsalz, welches niederfällt, wenn das Oxydulsalz sich an der Lust oxydirt, gleicht im Anselen gefälltem Eisenoxyd. Es löst sich mit dunkelrother Farbe in ätzendem Ammoniak.

Kabaltsalz. Wenn man die weine Suure mit hineingelegten Stücken von kohlensaurem Kobaltokyd sättägt, so löst sich diess unter Aufbrausen zu einer rothen Flüssigkeit, aus der, in dem Maasse als sie sich sätfigt, ein rusenrothes körniges Pulver niederfällt. Diess Salz ist, nachdem es sich einmal gefällt hat, sehr träglöslich in kaltem Wasser und in einem Zusatz von brenzlicher: Traubensäure. Durch Erwärmung im Wasser erhält man damit eine blassrothe Lösung, welche nach Abdunstung ein rothes, gummiähnliches, gesprungenes Salz zurücklässt. das in Wasser leichtlöslich ist. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man kohlensaures Kobaltoxyd in verdünnter kochender Säure löst, und auf diese Weise wird es am leichtesten in einiger Menge erhalten. Das Kobaltsalz ist unlöslich sowohl in ätzendem als kohlensaurem feuerfesten Alkali.

Das Nickeloxydsale verhält sich in heiden Modificationen ganz wie das Kobaltoxydsalz, nur mit dem Unterschied, dass es apfelgrün ist, und noch träglöslicher in Wasser als dieses.

Das Zinkoxydsalz. Wenn kohlensaures Zinkoxyd in Stücken in der reinen Säure aufgelöst wird, so erwärmt sich das Gemenge; ist die Säure concentrirt, so wird sie gewöhnlich gelb, weshalb man sie mit wenigstens einem gleichen Volume Wasser vermischen muß. Das Zinkoxyd löst sich zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, welche, in dem Maaße als sie sich sättigt, ein schneeweißes körniges Pulver absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem farblosen, gesprungenen gummiähnli-

chen, sauren Salze ein, welches vom Wasser zersetzt wird, mit Hinterlassung von vielem neutralen Salz. neutsale Salz ist in Wasser sehr wenig löslich. Bei 100° C. verändert es sich nicht, weder im Gewicht noch im Ansehen; allein bei einer noch höheren Temperatur wird es erst gelb, dann brandgelb, und nun verliert es sein chemisch gebundenes Wasser. Diess beträgt 18,37 Procent oder 3 Atome, von welchen es, selbst in wasserfreier Luft, hei 100° C. nichts abgiebt. Der Wassergehalt des Salzes wurde auf die Weise ausgemittelt, dass man 0.98 Grm. davon mit destillirter Schweselsäure im Ueberschuss versetzte, die Säure über der Weingeistlampe abrauchte und das Salz gelinde glübte, bis es farblos wurde. Es wog dann 0,532 und löste sich ohne Rückstand in wenig kaltem Wasser. Berechnet man darnach das Atomgewicht des zerstörten Salzes, so findet man, dass es, auf 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Säure, 3 At. Wasser enthält. Das gefundene Atomgewicht ist nämlich 1850,21 und das berechnete wird 1836,78.

Die gummiähnliche Modification wird am besten erhalten, wenn man Zink mit Hülfe einer starken Digestionswärme in der zuvor mit etwas Wasser verdünnten Säure löst, so lange sich Wasserstoffgas entwickelt, und sodann die Lösung im Wasserbade abdunstet. Man erhält eine durchsichtige gelbliche Masse, welche sich wieder leicht in Wasser löst. Wenn Zink in der kalten Säure aufgelöst wird, erhält man eine dicke Masse, gemengt aus dem gummiähnlichen aufgelösten und dem gefällten krystallinischen Salze, aber wenn diese im Wasserbade zur Trockne abgedunstet wird, so geht sie gänzlich in die gummiähnliche Modification über.

Bleioxydsalz. Setzt man zur brenzlichen Traubensäure kohlensaures Bleioxyd, am besten noch feucht, so löst es sich sogleich; allein nach einer Weile, wenn die Masse anfängt gesättigt zu werden, fällt es in Gestalt eines schweren körnigen Pulvers nieder. Um es yon überschüssigem Bleioxyd ganz zu trennen; lässtuman es unter bisweiligem Umrühren 24 Stunden lang gemengt mit der nicht gesättigten Mutterlauge stehen, welche unterdes bedeutend mehr von dem körnigen Salze abgesettit hat. Auch erhält man das neutrale Salz, wenn man die Säure in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxydi einschüttet; es entsteht dabei sogleich kein Niederschlag; aber nach Verlauf von einigen Stonden verdickt sich die Masse zu einer Grütze von dem neutralen Salzwelches sich in Gestalt eines körnigen Pulvers absetzt. Wie langsam auch die Absetzung des Salzes geschieht, so wird es doch auf keine Weise krystallisirt. Es läset sich durch Waschen von der anhängenden Mutterlange befreien, und mus ohne alle Hülfe von Wärme getrocknet worden, wobei es ein feines Mohl bildet; welches nicht zinsemmenhaftet. Diefs Salz föst sich etwas beim Waschen. Die durchgehende Lösung setzt nach einer Weile, selbst in der Wärme, einen Theil des Aufgelösten in Gestalt einer weißen Rinde ab. welche sich so fest an das Gles setzt, dass sie nur durch Auslösen fortgenommen werden kann. Bei freiwilliger Abdunstung der Flüssigkeit scheidet sich das Salz an der Oberstäche in Form einer Haut ab welche alimalig reifst, und sich zuletzt in eine Sammlung von aufgebogenen Schüppchen verwandelt, ohne dass dabei etwas Krystallinisches gebildet wird. Geschieht die Abdunstung in der Wärme, z. B. bei 50° bis 60° C., so bleibt das Verhalten dasselbe, aber sowohl die Rinde als die abgesetzten Krystallschuppen werden dann citronengelb. Selbst das trockne Bleibxydsalz wird bei 100° C. gelb, ohne aber beinerkenswerth an Gewicht zu verlieren. Bei 110° C. wird es eitronengelb und verliert partiell sein chemisch gebundenes Wasser, welches bei 120° vollständig fortgeht; aber dann ist das 2,0298 Grm. des bei 100° C. in was-Salz brandgelb. serfreier Luft getrockneten Salzes verbrannt, hinterliefsen, nach Zusetz des Sauerstoffs von dem reducirten Blei, auf

gewöhnliche Weise, 1,13236 Grm. Bleioxyd. Daraus folgt, dass I At. Bleioxyd vereinigt war mit 1105,2 Säure und Wasser. Allein die Verbindung von I At. Säure und I At. Wasser wiegt 1108,36, mithin enthält das Salz I At. Krystellwasser, welches 4,48 Procent von dessen Gewicht ausmacht.

Das eitronengelbe Salz mit kohlensaurem Natron zersetzt, gab sowohl ein eitronengelbes kohlensaures Bleioxyd, als auch eine eitronengelbe Auflösung von dem Natronsalz, wovon der größte Theil sieh in der gummiähnlichen Modification befand. Die seure Flüssigkeit, welche so nahe wie möglich mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und darauf der freiwilligen Abdunstung überlassen worden, trocknete zu einem gesprungenen gumniähnlichen Salze ein, welches sauer war und von Wasser zersetzt ward, mit Zurücklassung von unlöslichem neuträlen Salz.

Die gummiähnliche Modification des Bleisalzes erhält man nur durch Doppelzersetzung mit einem gummiähnlichen Salze, z. B. mit dem Kalk- oder Barytsalze, welches man in Wasser auflöst und durch essigsaures Bleioxyd zersetzt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher leicht und flockig ist, ohne zusammenzusintern.

Das basische Bleioxydsalz wird erhalten, wenn man das neutrale mit ätzendem, durch Wasser verdünntem Ammoniak behandelt. Es bleibt dann ungelöst, löst sich aber in geringem Grade beim Waschen. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche zuerst durchgeht, ist bleifrei, aber das Waschwasser trübt sich durch die Kohlensäure der Luft. Doch ist des Aufgelösten sehr wenig. Das erhaltene Salz muß über Schwefelsäure getrocknet werden, damit es sich nicht kohlensäuert. Das Salz wurde durch Verbrennung analysirt, wobei das Fortgehende einen starken Geruch nach Mäuseharn besaß, der lange im Zimmer verweilte. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich als Pb³ pŪ+H.

Wismuthsalz. Geglühtes und geschlemmtes Wismuthoxyd löst sich langsam in brenzlicher Traubensäure auf. Aber man erhält eine Verbindung, welche eingetrocknet ein zäher Syrup wird und wie Wismuthsalze schmeckt. Es trübt sich nicht hei Auflösung in Wasser, und wird weder von ätzenden, noch von kohlensauren Salzen gefällt, wohl aber von Schwefelwasserstoff.

Das Uranoxydsalz ist löslich in Wasser und sehr schön gella.

\*\*Eupferoxydsalz. Wenn kohlensaures Kupferoxyd mit der Säure gemengt wird, so löst es sich unter starkem Aufbrausen zu einer grünen Flüssigkeit, welche, wenn davon hernach noch mehr aufgenommen wird, das neutrale Salz als einen seladongrünen pulverförmigen Niederschlag absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem klaren grünen Gummi ein, welches ein saures Salz ist, und welches bei Wiederauflösung in Wasser zersetzt wird.

Das neutrale Salz erhält man auch, wenn man einen größeren Krystall von schweselsaurem Kupseroxyd in eine Lösung des Natronsalzes stellt; die Masse wird dann nach und nach dick von einem entstandenen, fast weißen Niederschlag. Diess Salz ist ganz träglöslich in Wasser, und kann deshalb ohne großen Verlust ausgewaschen werden. Getrocknet, ohne Anwendung von Wärme 1), ist es sast weiß, aber nach dem Trocknen über Schweselsäure fängt es an sich in's Blaue zu ziehen, und, nachdem alle hygroskopische Feuchtigkeit entsernt worden, ist es hellblau. In diesem Zustand enthält es 1 Atom Krystallwasser. 2,009 Grm. des so getrockneten Salzes wurde durch Verbrennung und durch Behandlung der

<sup>1)</sup> Die Ursache der Farbenverschiedenheit, je nach der verschiedenen Bereitungsmethode; scheint mir in der Vertheilung zu liegen, auf gleiche VVeise wie z. B. das Pulver des blauen schwefelsauren Kupferoxyds oder des grünen schwefelsauren Eisenoxyduls weiß ist.

gebrannten Masse mit Salpetersäure in Kupferexyd verwandelt. Letzteres weg 0,62 Grm. Hienach wiegt ein Atom des Salzes = 1606,2. Der Rechnung nach wöge es, mit 1 At. Krystallwasser, 1604,28.

Diess Salz giebt mit Wasser eine Lösung, die zwar. nach Kupfer schmeckt, aber nur einen gauz geringen. Stich in's Grune besitzt. Eingetrocknet bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, hinterlässt es das Salz weiss und pulverförmig. In siedendem Wasser löst es sich etwas mehr, und die Flüssigkeit ist deutlich grün., Im Wasserbade abgedunstet, giebt es das Salz in seiner gummiähnlichen Modification, in Gestalt einer durchsichtigen, gesprungenen grünen Masse, welche ziemlich leicht löslich ist in Wasser, und wieder zu einem durchsichtigen Körper wie zuvor eintrocknet. Das Kupferoxydsalz löstsich in ätzendem und kohlensaurem Alkali, ohne Auzeigen von Fällung. Abgedunstet an freier Luft giebt diese Lösung eine durchsichtige, gesprungene, dunkelgrüne Masse, welche leicht vom Glase ablässt. Die Lösung in ätzendom Kali ist dunkelblau und trübt sich grün bei Verdünnung. Kocht man sie, so dass das Kupleroxyd zersetzt wird, so fällt das Kupleroxyd als schwarzbraunes Pulver nieder.

Das Quecksilberoxydulsalz fällt in Form eines weisen Magma nieder, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung des Natronsalzes gemengt wird. Es ist in kochendem Wasser ein wenig löslich und fällt ohne Anzeigen von Krystallisation nieder. Indess wird diese Auslösung in der Wärme von einer Zersetzung begleitet, wobei das Ungelöste grau wird. Diese Veränderung geschieht nach einer Weile ohne Mitwirkung der Wärme, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung eines Salzes in seiner gummiähnlichen Modification vermischt wird.

Das Quecksilberoxydsalz erhält man am besten, wenn man Quecksilberoxyd als feines Pulver so lange

der verdämnten Säure zumengt, als noch etwas aufgelöst wird. Ist die Saure sehr concentrirt, so setzt sich lange vor der Sättigung der Säure eine Portion Salz ab. Nachdem die Säure, nach ihrer Sättigung, ein Paar Stunden mit überschüssigem Oxyd in Berührung gestanden, wird die Flüssigkeit abfilrirt: Diese ist farblos und schmeckt wie Ouecksilberchlorid. Bei freiwilliger Abdunstung setzt sie eine weise Kraste von neutralem Salze ab, und die darüberstehende Flüssigkeit trocknet sodann zu einer glasähnlichen, etwas in's Gelbe fallenden Masse ein. Diese ist ein saures Salz, welches vom Wasser zersetzt wird. indem sich ein noch saureres Salz auflöst und ein basisches abscheidet. Auch das neutrale Salz wird vom Wasser zersetzt. Wenn in einer gesättigten Auflösung von Quecktilberchlorid ein entsprechendes Atomgewicht von Natronsalz aufgelöst with, so entsteht kein Niederschlag, aber wenn man das Gemenge dem freiwilligen Verdunsten überlässt, setzt sich das Quecksilberoxydsalz in einer weißen Kruste an das Glas. Die Lösung des brenzlich traubensauren Quecksilberoxyds in Wasser wird von kohlensaurem Alkali niedergeschlagen, aber der Niederschlag föst sich wieder, wenn man mehr hinzusetzt. Dabei geschieht eine Zersetzung; es setzt sich ein graues Oxydulaalz ab, und wenn die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, setzt sie mehr und mehr von einer weißen Oxydutverbindung ab. Vom ätzenden Ammoniak wird das Quecksilberoxydsalz gefällt, ohne dass ein Ueberschus des Alkalis den Niederschlag wieder löst. Das basische Quecksilberoxydsalz, welches das Wasser bei Auflösung des trocknen Salzes abscheidet, ist schneeweiss, aufgeschwollen und unlöslich in siedendem Wasser.

Das Silbersalz erhält man am besten, wenn man die reine verdünnte Säure kalt mit noch feuchtem, frisch gewaschenem Silberoxyd sättigt, und so viel davon hinzusetzt, das es in Ueberschus kommt. Das neugebil-

dete Salu wetht sich sogleich in einer krystallinischen blättrigen Masse ab, wodurch zuletzt alfes eine dicke Masse wird. Nachdem die Saure gesäftigt zu seyn scheint, fügt man siedend heifses Wasser hinzu, bis aller Salz aufgelost ist. filtrirf-wedendheifs und last erhalten; je lange samer; desto besser, und zwar an einem dunkeln Orte. Das Silbersalz schiefst dann in großen, glanzenden, weifien Schuppen fan, wovon die Masse gewohnlich gesteht. Das Salz- kanti such auf die Weise erhalten werden. dals man eine gesättigte Lösung von Natronsalz mit neutralem salpetersauren Silberoxyd vermischt: "Bruwird nicht sögleich gelällt; allein nach einer Weile ist die Masse durch und durch krystallisirt. Die Mutterlange wird abgeschieden, die Krystalle werden ausgepresst, itr etwas siedencheifsem Wasser gelöst und wieder unschieisen gelassen. Ich habe zwei Mai versucht, das Salz mit kohlensaurem Silberoyd zu bereiten, aber beide Mal geschah es, dass ein großer Theil des Silbers reducirt ward. und dass das nicht zersetzte Salz in einer zusammenbangenden Kruste graugelb anschofs und nicht rein erhalten werden konnte, welches dagegen immer der Fail war, wenn das kohlensäurefreie Oxyd angewandt wurde.

Das Silbersalz, im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, bildet eine Masse von glänzenden Schuppen, nicht unähnlich der Borsäure, aber mehr milchweiße. Es fühlt sich sanft au wie Talkpulver. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird es leberbraun. Es enthält hein chemisch gebundenes Wasser, und erträgt eine Hitze von 100° C., ohne gelb zu werden oder sich sonst zu verändern. Das Salz ist ziemlich schwerlöslich im kalten Wasser, so daß die bis 0° abgekühlte Lösung nur unbedeutend Salz enthält. Beim Abdunsten in der Wärme setzt die Lösung allmälig ein braunes Pulver ab, ist aber noch farblos, und giebt dann beim Erkalten blättrige Krystalle von dem reinen Salze. Allmälig wird die Flüssigkeit gelb, und giebt dann das gelbliche veränderte Salz. Wird sie

in diesem Zustand his sum Sieden erhitzt, so entsteht ein Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure und es fällt Silber in Form eines grauen Metallpulvers nieder. 1). Da reine Salz dagegen, d. h. das, was nicht anfing eine Veränderung zu erleiden, kann in gesättigter Lösung eine Weile gekocht werden, ohne sichtbare Aenderung in seiner Zusammensetzung. Das Silbersalz wird vom kohlensauren Alkali zersetzt mit Hinterlassung von kohlensaurem Silberpayd; aber es wird von Ammoniak gelöst.

In dem Zustand, welcher der gummähnlichen Modification entspricht, erhält man es, wenn man ein Salz von dieser Modification in Wasser auflöst und mit salpetersaurem Silheroxyd vermischt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher sich aber im Anfang wieder löst, doch bald heständig wird. Er ist weiß, flockig und leicht, etwas löslicher in warmem Wasser als in kaltem, setzt sich aber beim Erkalten wieder ab, ohne alle Anzeigen von Krystallisation. In dieser Modification erträgt das Salz eine geringere Erhitzung als in der vorhergehenden, und färbt sich leicht gelb, worauf reducirtes Silber anfängt sich abzusetzen.

1) Diele Pulver, welches gans wie motallisches Silber aussicht und beim Reiben mit, einem harten Körper Metallglanz annimmt, ist Kohlenstoffsilber. Es wurde siedend mit kohlensaurem Alkali behandelt, um zu sehen, ob sich etwas davon auflösen würdes was aber nicht der Fall war. Es wurde darauf ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. 1,636 Grm. hinterließen nach dem Glähen in einem offenen Tiegel ein matt wellees Silber, 1,464 Grm, wiegend. Es hatte also 0,172 Grm. Kohle verloren, welche verbrannt war. Diess giebt auf 1 Atomgewicht Silber 158,79, was so nahe mit 2 At. Kohle (152,875) übereinkommt, dass die Verbindung als Ag C2 angesehen werden kann. Wenn das Silbersalz in einer kleinen Röhre destillirt wird, so erhält man eine stark nach Essigsäure riechende brenzliche Traubensäure von gelbbrauner Farbe, und der in der Röhre geglühte Rückstand ist grau und metallglänzend. Er ist Kohlenstoffsilber, aber ein damit angestellter Versuch zeigte, dass er weniger als 2 At. Kohlenstoff auf 1 At. Silber enthielt, jedoch mehr als 3 At. vom erateren auf 2 At. des letateren.

Des Platins Chlorit voler Chlorid wird nicht von brenzlicher Traubensäure oder deren Salze zersetzt, nicht einmal bei langer Digestion oder beim Kochen. Goldchlorid dagegen, und dessen Doppelsalze, obwohl sie in gewöhnlicher Temperatur nicht von der brenzlichen Traubensäure verändert werden, erleiden beim Kochen eine vollständige Reduction, sowohl von der Säure als von deren Salzen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, enthält aber kein Gold mehr. Das gefällte Gold hat Metallglanz.

II. Ueber den Gerbetoff und die Gallussäuren;

Section and the second

The state of the state of

(Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 387.)

Vielleicht ist keine organische Substanz so häufig untersucht worden als der Gerbstoff, und doch läst unsere Kenntnis von ihm noch heute viel zu wünschen übrig. Es wäre zwecklos aufzuzählen, welche Meinungen man bisher über seine Natur aufgestellt, welche mehr oder weniger complicirten, aber immer mangelhäften Verfahrungsarten man zu seiner Darstellung angegeben, und welche zuweilen so widersprechende Eigenschaften man ihm in Folge seiner Unreinheit beigelegt hat. Ich will vielmehr sogleich zur Sache gehen, und zunächst das Verfahren beschreiben, durch welches ich den Gerbstoff rein erhalten habe.

Ich bediene mich dazu des von den HH. Robiquet und Boutron in ihrer Abhandlung über das flüchtige Bittermandelöl beschriebenen Apparats, bestehend aus einem langen und schmalen Scheidetrichter, der auf einer Flasche steht und oben durch einen Glasstöpsel verschließbar ist 1).

<sup>1)</sup> Annal. Bd. XX S. 497. - Wiewohl diese Andentung für den erfahrenen Chemiker hinreichend ist zum Verständnis des eben

Auförderst sterkt men etwas Kaumwalla'in die Spitze des Triphters, sebüttet dun fein gepülverte Galläpfel des ans, drückt des Pulver setwas zusemnen, und menn des selbn die Kälke des Raums vom Trichter eindimit, firkt man diesen gänzlich mit känflichem (wasserhaltigem). Schwefällicher, mystschlicher den Apparat kacker und däßt ihn stehen.

Am audern Morgen findet man in den Flasche zwei wicht gesonderte Flüssigkeiten, obenauf: eine sehr leichte und dünnflüssige, und darunter eine syrupsartige, achwach bernsteinfarbene. Man hört mit dem Ausziehen der Galläpfel nicht eher auf, als bis man sicher ist, dass die letztere Flüssigkeit sich nicht mehrt. Bann gießt man beide Flüssigkeiten in einen Trichten dessen Spitze man mit dem Finger werschlassen hält, wartet einige Augenblicke, bis die Flüssigkeiten sich wieder gesondert ha-

genannien Apparats, an dürste es im Allgemeinen nicht überflüssig seyn, diesen und einige andere zu gleichem Zwecke empfohlene Apparate etwas näher kennen zu lehren. Wir haben daher
auf! Tas. Lidie Abbildungen vom sleben dergleichen Filtrie- und
Extractions Apparaten windergegebon, wie sie im Journ, de ahen,
medicales 1835, Heft 5, beständlich sind:

Fig. 1 ist der Apparat des Hrn. Payen. A ist eine Glasrohre, B eine Flasche, C ein auf die Rohre festgebundenes Filter von Zeug, D eine Druckpumpe, E ein Elasticitätismesser. in Fig. 2 der oben erwähnde Apparat der HH, Robique butd Bouit nos, A der Scheidetrichten, der unten durch Baumwolle verstopfe wird, B die Flasche, C der Glasstopzel. - Fig. 3. Apparat des Hrn. Guibourt (dem Donavan'schen Apparat (Annal. Bd. IV S. 473) nachgebildet). - Fig. 4, Apparat des Hrn. Boul-1 lay, A Trichter von Zinn, B Zinnsiebe, C Flasche, D Holzgestell. ... Fin 5, din anderer Apparet des Mrn. Boullas, A'Glastrichten, Bi Scheidetrichter, D. Kankitopsel (Bouchans en liège soll wohl heißen Stopsel von heinwand oder Baumwalle), -Fig. 6, Apparat des Hrn, Béral, & Druckpumpe, B Zinntrichter, C'Kupfergeläs, D Deckel, E Hahn, F Stellschrauben. Fig. 7, anderer Apparat desselben, A Zinntrichter, B Kupfergefäle, C Saugpumpe, D Zinndeckel, E Zinneich, F Stellschrauben.

ben, läset mun die/schwetererint einer Sebeler Alassen, und setzt die andere bei Seite, um den Aethers der den grässten Theil idenselben ausmacht, durch Destillation von ihr abzuscheiden. Die dichte Elüssigkeit wäscht man nun mehrmals mit beinem Aethen, und bringt sie darauf in einen Trockenofen oden unter die Glocke einer knitpumpe. Es entwickeln alch viel Aether- und wenig Watsendimpse, die Masse, nimmt bedeutend; an Volum zu, und hinterlässt einen schwamzigen, gleichsam: knystellinischen; sehr glänzenden und farblosen, häusiger aber gelhlichen Rünkstand,

Diess ist reiner Gerbstoff; von auserandentlich zunanmenziehendem, aber durchaus nicht: bittenta Geschwackt.

Die üben dem syrupsartigen Gerheiss in tehwimmende Flüssigkeit besteht nach wenigen damit angestellten Versuchen hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und etwas Gerbeitoff, enthält aben aufsendemt noch unbestimmte Stoffe.

Aus. 100 Th., Galläpfela gewinst man; nach dem eben beschriebenen Verfahren, 35 bis 40. Th.: Gerbsteff, und zwar beständig reinen.

Bei den andern Verfahrungsarten erleidet er dagegen durch die 2m seiner Ausziehung angewendten Steffe
immer eine mehr oder wenigen kiedentende Veränderung;
überdiefs wird en in. den Pflanzen von Farbstoffen begleitet, von denen en sich äufserst schwer, ja vielleicht
gar nicht trennen läfst, sohald er einmal zugleich mit
ihnen gelöst ist. Das obige Verfahren ust iven diesen
Mängeln frei.

Hier muss ich auf den Einfluss ausmerkeam: machen, den die Einrichtung der Gefäse aus die Resoltate gewister chemischer Untersuchungen ausüben kann, wehn übrigens die nämlichen Substanden in denselben Mengen angewandt werden. Niemals z. R. wäre es möglich, in gewöhnlichen Gefäsen Gerbstoff mit blossen Aether aus Galläpfelpukver zu erhalten; denn dier dichte Flüssigkeit, von der oben die Rede war, wärde sich ganz in das

Pulver emziehen und nicht durch Abgielsung getrennt werden können.

Nimmt man volkommen getrocknete Galläpfel, und statt des wasserhaltigen Aethers wasserfreien, so bekommt man niemals Gerbstoff, und wenn man anderesseits trocknen Gerbstoff mit über Chlorcalcium destillirtem Aether schüttelt; löst sich von ihm nur eine sehr geringe Menge, während der ganze Rest als ein Pulver zurückbleißt; dagegen bekommt man mit wäßrigem Aether in wenigen Augenblicken eine sehr dichte Flüssigkeit, ganz der ähnlich, die bei der Bereitung des Gerbstoffs den Boden der Plasche einnimmt.

Diese Beobachtungen scheinen mir naturgemäß zu folgender Theorie von der Ausziehung des reinen Gerbstoffs zu führen.

Von allen Bestandtheilen der Galläpfel ist der Gerbstoff der löslichste in Wasser. Wenn man also sehr tein gepülverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether übergießt, bemächtigt sich der Gerbstoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aether einen sehr dicken Syrup, der durch die oberen Schichten des Aethers, die hier wie ein Stempel wirken, nach und nach aus dem Trichter in die Flasche getrieben wird. Merkwürdig, aber eben so leicht zu erklären, ist die sehr geringe Färbung der Flüssigkeiten, während der Galläpfelrückstand bei Behandlung mit destillirtem Wasser eine rethbraune Flüssigkeit giebt, die alle seine Farbstoffe enthält.

Der reine Gerbstoff (tanzin) ist farb- und geruchlos; schmeckt im höchsten Grade zusammenziehend und
löst sich sehr bedeutend in Wasser. Die Lösung röthet
Lackmustinktur, zerlegt kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, und bildet mit den meisten Metalllösungen Niederschläge, die wahrhafte gerbsaure Salze (tannates) sind.
Sie trübt Eisenoxydulselze nicht, schlägt aber die Eisenoxydsalze reichlich und dunkelblau nieder.

Alkohol und Aether lösen den Gerbstoff auch, aber viel weniger als Wasser, und desto weniger, je wasserfreier sie sind.

Vergebens habe ich gesucht ihn zur Krystallisation zu bringen, wiewohl ich viele Lösemittel anwandte und mit möglichster Sorgfalt verfuhr. Unter dem Mikroskop zeigt er sich immer als ein vollkommen homogener Körper. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er nicht die Spur von einem Rückstand.

Seine concentrirte Lösung wird reichlich und weißs gefällt von Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Phosphor- und Arsensäure, nicht aber von Klee-, Wein-, Milch-, Essig-, Citronen-, Bernstein-, seleniger und schwesliger Säure.

Salpetersäure zersetzt ihn bei Erhitzung, unter Bildung vieler salpetriger Dämpfe und vieler Kleesäure.

Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Narcotin- und' Morphinsalze bilden mit seiner Lösung weiße Niederschläge, die wenig von Wasser, stark aber von Essigsäure gelöst werden.

Hr. Wittstock hat angegeben, dass die Morphinsalze, wenn sie ganz frei von Narcotinsalzen seyen, nicht von dem Ausguss der Galläpfel gefällt werden; allein ich habe mich mehrmals vergewissert, dass dieser Aufgus, sobald er frisch ist, wie die Lösung des Gerbstoffs, die ganz reinen Morphinsalze niederschlägt, dass er aber aushört sie zu fällen, sobald er schon einige Zeit gestanden hat. Diess rührt unzweiselhaft von der in der Flüssigkeit gebildeten Gallussäure her, wenigstens habe ich beobachtet, dass eine kalte Lösung dieser Säure den durch Gerbstoff oder Galläpselausgus in Morphinsalzen erzeugten Niederschlag leicht auslöst.

In einem Ueberschuss von Gallertlösung bildet der Gerbstoff einen weissen, undurchsichtigen Niederschlag, der in der darüberstehenden Flüssigkeit, besonders wenn sie erwärmt wird, löslich ist; bei Ueberschus von Gerbstoff löst sich dagegen der Niederschlag nicht, sondern

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

sammelt sich zu einer graulichen und sehr elastischen, hautartigen Substanz. In beiden Fällen färbt die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Ich glaubte, dass die Unlöslichkeit der Verbindung von Gerbstoff und Gallerte ein Mittel liesern würde, mich der Reinheit des Gerbstoffs, namentlich seines Gehalts oder Nichtgehalts an Gallussäure, zu versichern; allein diese Unlöslichkeit ist nicht sehr groß, und daher griff ich zu einem anderen Mittel, welches vollkommen zum Ziele führte.

Diess Mittel besteht darin, dass man den zu prüsenden Gerbstoff mit einem Stück, durch Kalk enthaarter Haut, so wie man sie mit Lohe in die Gerbergrube bringt, einige Zeit in Berührung lässt. Ab und zu rührt man um und filtrirt darauf. Ist der Gerbstoff rein, so wird er gänzlich von der Haut absorbirt. Das Wasser, welches ihn gelöst enthielt, färbt die Eisenoxydsalze nicht im Geringsten mehr, hat keinen Geschmack und lässt sich ohne Rückstand verdampsen. War dagegen der Gerbstoff mit Gallussäure gemengt, auch nur mit 0,004 bis 0,005, so wird die Flüssigkeit sogleich merklich von den Eisenoxydsalzen gebläut. Diess ist das beste und vielleicht das einzige Mittel unter den bisher bekannten, sich von der Anwesenheit dieser Säure im Gerbstofse zu überzeugen.

Dieser Versuch ist übrigens interessant, indem er zeigt, welch großer Unterschied zwischen der Haut und der Gallerte hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Gerbstoff vorhanden ist. Hienach kann das Leder nicht als eine Verbindung von Gallerte und Gerbstoff angesehen werden, sondern als eine von Haut und Gerbstoff.

Gallertartige Thonerde mit einer Lösung von Gerbstoff geschüttelt, absorbirt denselben rasch und bildet eine sehr unlösliche Verbindung mit ihm, denn die abfiltrirte Flüssigkeit bläut Eisenoxydsalze nicht; allein diese Eigenschaft besitzt auch die Gallussäure, und sie kann daher

nicht als Anzeige der Reinheit dieser beiden Substanzen benutzt werden.

Der bei 120° getrocknete Gerhstoff, in dem Apparat des Hrn. Liebig analysirt, gab mir folgende Resultate:

L	Gerbstoff	1,255	Kohlensäure	2,350	Wasser	0,450
II.	•	0,629	<b>'</b> -	1,173	. •	0,248
III.	-	0,560		1,037	. •	0,217
IV.	• •	0,433	-	0,810	•	0,163
Die	s giebt in	Hunder	eln:	-		•

•	· 1.	11.	111.	IV.	Berechne	ł.
Kohlenstoff	51,77	51,56	51,20	51,72	51,18	$\mathbf{C}_{6}$
Wasserstoff	3,98	4,37	4,29	4,17	4,18	H <sub>6</sub>
Sauerstoff	44,25	44,07	44,51	44,11	44,64	0,

Das Sättigungsvermögen des Gerbstoffs wurde erhalten durch Verbrennung des gerbsauren Bleioxyds (Gerbstoff-Bleioxyds). Diess war bereitet durch Eingiessung von salpetersaurem oder neutralem essigsauren Bleioxyd in einen Ueberschuss von Gerbstofflösung, wobei sich ein weiser reichlicher Niederschlag bildet. Gewaschen, bei 120° getrocknet und darauf verbrannt, gab er das Atomgewicht des Gerbstoffs folgendermaßen:

I. 1,602 gerbs. Blei, aus essigsaur. Bl. =0,549 Bleioxyd - - aus salpeters. Bl. =0.273 II. 0.808 Atomsewicht aus I =2672, aus II =2732.

Andererseits gab 1 Grm. gerbsauren Bleioxyds 1,205 Kohlensäure und 0,263 Wasser.

Die Formel C. H. O. giebt für das Atomgewicht die Zahl = 2688.204.

Vorausgesetzt, was sehr wahrscheinlich ist, dass das zerlegte Salz neutral war, stellt diese Formel ein Atom Gerbstoff vor.

Ueberdiess stimmt sie vollkommen mit der Analyse des gerbsauren Eisenoxyds. Schon Berzelius hat für den Gerbstoff dieselbe Formel und dasselbe Sättigungsvermögen gefunden; allein er hielt eine Revision seiner Resultate für nöthig, sowohl weil er der Reinheit seines Gerbstoffs nicht gewiß war, als auch weil seine Analysen so stark von einander abwichen, daß er sie nicht als strenge richtig betrachtete 1).

1,073 gerbsauren Eisenoxyds, erhalten durch Eingiefsung von schwefelsaurem Eisenoxyd in eine Gerbstofflösung, nachherige Auswaschung und Trocknung bei 120°, wurden mehrmals mit Salpetersäure verbrannt. Das rückständige Eisenoxyd wog geglüht 0,129 Grm. Hieraus ergiebt sich die Zahl 7959 für die Menge des mit 1 Atom Eisenoxyd verbundenen Gerbstoffs. Da 1 Atom Gerbstoff = 2688,198, so sind drei Atome = 2688,198×3 = 8064,594, eine Zahl, welche der durch Zersetzung des gerbsauren Eisenoxyds gefundenen 7959 sehr nahe kommt. Die Formel dieses Salzes ist also

 $Fe_2O_3+(C_{18}H_{18}O_{12})^3$ .

Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil sie zeigt, dass der Gerbstoff sich wie die entschiedensten Säuren verhält und bei seiner Verbindung mit Oxyden denselben Sättigungsgesetzen folgt, wie diese <sup>2</sup>).

Das gerbsaure Eisenoxyd bildet die Grundlage der Dinte; denn nicht allein dass in einem frischen Aufguss von Galläpfeln wenig Gallussäure vorhanden ist, zersetzt sich auch das gallussaure Eisenoxyd rasch beim Sieden mit Wasser.

Das gerbsaure Antimonoxydul ist ein weißer gelatinöser Niederschlag von großer Unlöslichkeit. Es bildet sich wie das gerbsaure Eisenoxyd und entspricht der Formel: Sb. O.  $\overline{T}_s$ .

<sup>1)</sup> Es ist wohl billig dabei zu bemerken, dass diese Analyse vor mehr als 20 Jahren angestellt wurde, als unter anderm auch das Wasserstoffatom noch nicht mit des erforderlichen Genauigheit bestimmt war.

P.

Daher brauchen wir denn auch hier die Namen Gerbstoff und Gerbsäure als Synonyme.

Lässt man eine wässrige, sehr verdünnte Gerbstofflösung an der Lust stehen, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit, und setzt eine krystallinische sehwach grane Substanz ab, die fast ganz aus Gallussäure besteht. Um diese Säure vollkommen rein zu erbalten, braucht man sie nur in siedender Lösung mit etwas Beinschwarz zu behandeln.

Macht wan den Versuch in einer graduirten Glasröhre und in Berührung mit Sauerstoffgas, so wird diese
Gas langsam absorbirt und durch ein gleiches Volum
Kohlensäure ersetzt. Nach einigen Wochen sieht man
in der Flüssigkeit viele farblose Krystallnadeln von Gallussäure.

Schliefst man den Zutritt von Sauerstoff zur Gerbstofflösung aus, so kann man sie beliebig lang ohne die geringste Veränderung aufbewahren; wenigstens war eine solche Lösung, die in einer Eprouvette über Quecksilber hingestellt worden, noch nach sieben Monaten vollkommen farblos und frei von gebildeter Gallussäurs. Eine ähnliche Beobachtung hat Hr. Chevreul am Galläpfelaufguss gemacht; nach dreijähriger Ausbewahrung in einer verstöpselten Flasche hatte sie durchaus keine Veränderung erlitten.

Die Galläpfel treten dem Wasser ungefähr 0,5 ihres Gewichts an löslichen Substanzen ab; in diesen sind 0,4 Gerbstoff, und, nach Richter, 0,035 Gallussäure enthalten, und dennoch weiß man, daß sie mit Leichtigkeit ein Fünftel ihres Gewichts an letzterer Säure liefern, wenn man ihren Aufgnß der freiwilligen Zersetzung überläßet. Der größte Theil der Gallussäure, die man aus den Galläpfeln zieht, kann also nicht präexistirt haben, und gewiß sind es nicht die 5 bis 6 Procente Extractivstoff, die zur Entstehung so vieler Säure Anlaß geben. Diese Schlußfolge, die ich vor Anstellung der Versuche machte, stimmt vollkommen mit allen bisher bekannten Thatsachen. Auch erstaunte ich nicht, den Gerbstoff unter Ein-

wirkung der Lust und des Wassers in Gallussäure übergehen zu sehen. Wahrscheinlich rührt die kleine Menge Gallussäure, die man mit starkem Alkohol direct aus den Galläpseln ziehen kann, von einer Veränderung her, welche diese beim Trocknen an der Lust erlitten haben. Bekanntlich geben von allen Vorschriften zur Bereitung der Gallussäure diejenigen die bedeutendsten Mengen, denen zusolge man die Gallussäure lange schimmeln läst. Diese Schimmelbildung scheint indes nicht von dem Gerbstoff selbst herzurühren, denn einerseits giebt das durch Aether vom Gerbstoff erschöpste Galläpselpulver denselben Schimmel, ohne dass sich Gallussäure bildet, und andererseits liefert eine wäsrige Auslösung von Gerbstoff beinahe reine Gallussäure.

#### Gallussäure.

In Frankreich wird gewöhnlich die weise krystallisirbare Substanz, die man aus der freiwilligen Zersetzung eines Galläpfel-Aufgusses an der Luft in Menge erhält, als reine Gallussäure angesehen. Hr. Berzelius ist aber dieser Meinung nicht, glaubt vielmehr, dass die so bereitete Säure chemisch verbunden sey mit einer gewissen Menge Gerbstoff, von welcher man sie durch Destillation befreien müsse, um sie rein zu erhalten.

Hr. Braconnot hat dagegen späterhin bemerkt, dass die sublimirte Säure nicht für einerlei mit der gewöhnlichen Gallussäure gehalten werden dürfe, vielmehr eine eigenthümliche Säure ausmache, welcher er den Namen Pyrogallussäure beigelegt. (Ann. Bd. XXVI S. 325.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche und Analysen stimmen mit Hrn. Braconnot's Ansicht überein. Die Gallussäure ändert bei der Destillation ihre Natur vollständig, und erzeugt eine von ihr in den Eigenschaften und der Zusammensetzung ganz verschiedene brenzliche Säure. Der Name Pyrogallussäure (Brenzgallussäure), welchen Hr. Braconnot ihr gegeben hat, gebührt ihr also mit Recht, denn sie ist eben so von der Gallussäure verschieden, wie z.B. die Brenzeitronensäure von der Citronensäure.

Die reine, vom Gerbstoff wohl befreite Gallussäure trübt Gallertlöeung nicht; sie krystallisirt in langen, seidenartigen Nadeln, welche schwach säuerlich und zusammenziehend schmecken, und, nach Braconnot, vom kalten Wasser 100 Theile zur Lösung erfordern; sie ist löslicher in Alkohol, aber weniger löslich in Aether.

In der Lösung des schweselsauren Eisenoxyds bildet sie einen dunkelblauen Niederschlag, der weit löslicher ist als das gerbsaure Eisenoxyd. Dieser Niederschlag löst sich in der Kälte langsam in der Flüssigkeit, in der er sich gebildet hat, und diese entsärbt sich nach einigen Tagen sast vollständig. Schweselsäure entzieht des Eisenoxyd größtentbeils der Gallussäure, und diese lettere krystallisirt aus der Flüssigkeit, welche durch Zerstörung einer gewissen Menge Gallussäure in eine Eisenoxydulsalzlösung verwandelt worden ist.

Dasselbe geschieht in einigen Minuten, wenn man die Flüssigkeit siedet, und hiebei entweicht Kohlensäure. Auch der Gerbstoff zeigt eine ähnliche Reaction. In allen diesen Fällen erzeugt Kaliumeisencyanür einen grünlicher. Niederschlag, was auf eine Reduction des schwefelsauren Eisenoxyds deutet.

Die Gallussäure trübt die Lösung der Salze von Pflanzenbasen nicht.

Mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser giebt sie weiße Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß der Säure auslösen, und in glänzenden, prismatischen, an der Luft unveränderlichen Nadeln anschießen. Diese Salze nehmen, wie Hr. Chevreul bemerkt hat, sehr mannigsaltige Faiben an, vom Grün bis zum Roth, und zersetzen sich unter dem gleichzeitigen Einsluß der Lust und eines Ueberschusses der Basis.

Kal, Natron und Ammoniak bilden mit der Gallus-

säure sehr lösliche Salze, die, so lange man sie vor Sauerstoff schützt, vollkommen farblos sind, die aber eine braune, sehr dunkle Farbe annehmen, sobald sie mit diesem Gase in Berührung kommen, von dem eine sehr beträchtliche Menge absorbirt wird.

Essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd erzeugt in einer Lösung der Gallussäure einen weißen Niederschlag, der seine Farbe an der Luft nicht ändert.

Gallussäure, in Wasser gelöst, in offenen Gefässen stehen gelassen, zersetzt sich; es bildet sich Schimmel und eine schwarze Substanz, die Hr. Döbereiner für Ulmin ansieht. In hermetisch verschlossenen Gefässen tritt diese Veränderung nicht ein.

Die Krystalle der Gallussäure, einer gelinden Wärne ausgesetzt, verlieren Wasser und erleiden eine Art Efforescenz. 2,0 Grm., bis 120° C. erhitzt, verloren 0,139 Grm. = 9,45 Procent Wasser.

Dieselbe Säure, getrocknet und analysirt, gab telgende Resultate:

I.	Trockne	Säure	0,644	Kohl	ensä	ure 1,170	Wasser	0218
II.	-	-	0,362		-	0,658	-	<b>Q116</b>
III.		•	0,426	,	-	0,772	-	6,140

Diese Zahlen in Hunderteln ausgedrückt geben:

	J.	II.	III.	IV.	Rechnung	
Kohlenstoff	50,23	50,25	50,10	49,56	49,89	C,
Wasserstoff	3,75	3,55	3,64	3,70	3,49	H <sub>6</sub>
Sauerstoff	46,02	46,20	46,26	46,74	46,62	O <sub>s</sub>

Das Resultat IV wurde erhalten durch Verbennung von 1,310 gallussaurem Bleioxyd, wobei 1,020 Kohlensäure und 0,190 Wasser entstanden. Die gelundene Säure besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung, wie die freie, bei 120° getrocknete.

1,017 gallussaures Bleioxyd gaben 0,572 Bleioxyd.

— 1,183 gaben 0,675. Darnach ist das Atomgewicht der

Gallussäure 1084,8 und 1049 nahe übereinstimmend mit der Formel C, H, O,, welche es = 1072,604 giebt.

100 Th. krystallisirter Gallussäure verlieren beim Trocknen 9,45 Wasser, entsprechend 1 Atom. Die Krystalle haben also die Formel C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>-H-H<sub>2</sub>O.

Die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure ist äußerst merkwürdig, nicht bloß wegen der dabei entstehenden Producte, sondern auch wegen der großen Verschiedenheit der Resultate, welche ein kaum merklicher Unterschied in der Wärme erzeugt. Sie wirft das hellste Licht auf die wahre Natur der Gallussäure, ihre Beziehungen zu dem Gerbstoff, der Pyrogallussäure und einer neuen Säure, auf deren Entdeckung ich durch ein langes Studium dieser Reaction geleitet worden bin.

Bringt man trockne Gallussäure in eine in ein Oelbad getauchte, und mit ihrem Halse stark geneigte Glasretorte, so bemerkt man, einige Zeit nachdem das Thermometer im Oelbade 210° bis 215° C. angegeben hat, die reichliche Entwicklung eines Gases, welches nichts anderes als vollkommen reine Kohlensäure ist, und zugleich bekleidet sich die Wölbung der Retorte mit einer unzählbaren Menge von glänzend weißen Krystallblättchen. Dabei entweicht nicht die geringste Spur von Wasser oder brenzlichen Stoffen, und auf dem Boden der Retorte bleibt ein kaum wägbarer Rückstand, zuweilen gar keiner.

Wenn man die Temperatur der Retorte, statt sie auf 215° C. zu bringen, durch Sieden des Oels möglichst rasch auf 240° oder 250° C. erhebt, so bildet sich ebenfalls reine Kohlensäure; allein statt der sublimirten Krystalle, von denen nicht die geringste Menge mehr entsteht, sieht man Wasser erscheinen, das längs den Wänden der Retorte herabrieselt, und auf dem Boden der Retorte erblickt man in beträchtlicher Menge eine schwarze, glänzende, unlösliche, geschmacklose Substanz, die man auf den ersten Blick für Kohle halten würde, die aber

eine wahrhafte Säure ist, sich mit Basen verbindet, sie vollständig sättigt, und sich in einer kalten Lösung von Kali oder Natron vollständig löst.

Die weiße, bei 215° C. sublimirte Säure ist reine Pyrogallussäure (Brenzgallussäure), die schwarze Substanz dagegen werde ich Metagallussäure nennen und weiterhin beschreiben.

Die erstere entspricht der Formel  $C_6 H_6 O_3$ ; die letztere der:  $C_6 H_4 O_2$ .

Die Gallussäure verwandelt sich also, wenn man sie bis 215° C. erhitzt, gänzlich in reine Kohlensäure und reine Pyrogallussäure, und wenn man sie der Siedhitze des Oels aussetzt, in Wasser, Kohlensäure und Metagallussäure.

Diese Umwandlungen sind so scharf als die beiden Formeln, durch welche sie ausgedrückt werden:

1) bei 215° C... C,  $H_6 O_5 = CO_2 + C_6 H_6 O_3$ 

2) bei 250° C... C, H, O, =  $CO_2 + H_2O + C_6H_4O_2$ .

Die Erscheinungen bei der Gallussäure sind also genau von gleicher Art, wie die, welche die Mekonsäure darbietet, wenn man sie mäßig erwärmt. Hr. Robiquet hat gezeigt, daß die letztere, wenn man sie entweder mit Wasser kocht oder trocken für sich der Temperatur 220° C. aussetzt, sehr viele reine Kohlensäure giebt, und in beiden Fällen zugleich eine neue eigentbümliche Säure, welche man, nach Hrn. Liebig, als Mekonsäure weniger eine gewisse Menge Kohlensäure ansehen kann 1). Die neue Säure, noch stärker erwärmt, etwa bis 250° C., läßt abermals Kohlensäure entweichen, und verwandelt sich in eine dritte Säure, welche Hr. Robiquet, ihr Entdecker, Pyromekonsäure genannt hat.

Ein wohl fortgesetztes Studium der Einwirkung der Wärme auf den Gerbstoff wurde von nun an wichtig. Ich unterwarf ihn daher der Temperatur des siedenden Oels, und fand bestätigt, dass sich nur Wasser, reine 1) Annalen, Bd. XXVII S. 678.

Kohlensäure und, als Rückstand, Metagallussäure, gleichfalls rein und in Menge bildete.

Erhitzt man den Gerbstoff nur bis 210° oder 215° C., so erhält man auch Kohlensäure, Pyrogallussäure und einen bedeutenden Rückstand von Metagallussäure, also die nämlichen Producte, wie bei Erhitzung der Gallussäure, nur mit dem Unterschiede, dass man beim Gerbstoff nicht die Erzeugung einer sehr beträchtlichen Menge Metagallussäure verhüten kann, welche Sorgfalt man auch darauf verwendet, die Temperatur stationär und so niedrig als es die Reaction verlangt zu halten. Ohne Zweisel rührt dies davon her, das die Bildung von Wasser um einige Grade früher eintritt, als die der Pyrogallussäure, und dann kann nur Metagallussäure entstehen, die nichts anderes ist, als Pyrogallussäure weniger eine gleiche Menge Wasser.

Wie dem auch sey: die einzigen Producte, welche bei Anwendung einer mäßigen Wärme aus Gallussäure oder Gerbstoff entstehen, sind Wasser, Kohlensäure, Metagallussäure und Pyrogallussäure; und wenn man die letztere Säure einige Grade über ihren Siedpunkt erhitzt, giebt sie Wasser und Metagallussäure, ohne alle Spur von Kohlensäure.

Ich habe mich nicht damit begnügt, die Bildung dieser Producte im Allgemeinen nachzuweisen, sondern habe . sie auch mit möglichster Sorgfalt quantitativ bestimmt, und mich dadurch überzeugt, dass die folgenden Gleichungen genau den Ergebnissen der Erfahrung entsprechen.

(Gerbstoff) (Metagalluss.) (Kohlens.) (Wasser)
$$C_{36}H_{36}O_{24} = C_{53}H_{22}O_{11} + C_{3}O_{6} + H_{14}O_{7}$$
(Pyrogalluss.) (Metagalluss.) (Wasser)
$$C_{6}H_{6}O_{3} = C_{6}H_{4}O_{2} + H_{2}O$$
(Galluss.) (Pyrogalluss.)
$$C_{7}H_{6}O_{3} = C_{6}H_{6}O_{3} + CO_{2}$$
(Galluss.) (Metagalluss.)
$$C_{7}H_{6}O_{5} = C_{6}H_{4}O_{2} + OO_{2} + H_{2}O.$$

Erlaube, man mir hier einige Bemerkungen über die Nothwendigkeit, die Temperatur, welcher man die organischen Substanzen aussetzt, sowohl genau zu messen, als auch sie allmälig zu steigern. Die Einwirkung des Feuers auf den Gerbstoff undedie Gallussäure hatte man wohl seither studirt, allein da man diese Temperatur nicht genau in Rechnung nahm, da man sie nicht zweckmäßig leitete und gleichmässig und stationär erhielt, so hat man nicht so scharfe Resultate erhalten, als die meinigen, welche alle Chemiker sicherlich mit der größten Leichtigkeit bestätigt finden werden. Die beste, die einzig rationelle Weise zur Untersuchung der Wärmewirkung auf eine organische Substanz besteht darin, dass man diese Substanz in einem Sandbade erhält, dessen Temperatur man langsam und gleichförmig steigert. Sogleich wie eine Erscheinung sich zeigt, muß man das Feuer mäßigen und es während der ganzen Dauer dieser Erscheinung auf demselben Grad erhalten. Dann muss man die Producte auffangen, sie untersuchen, und darauf die starren von ihnen abermals erhitzen, bis man irgend eine neue Erscheinung zum Vorschein kommen sieht. Durch Anwendung eines solchen Verfahrens, zunächst auf den Gerbstoff, die Gallus- und Pyrogallussäure, und späterhin auf einige andere Substanzen, bin ich zur Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes über die Erzeugung brenzlicher Säuren gelangt, und dadurch zu neuen Resultaten geführt, die einen bisher der dunkelsten Punkte der organischen Chemie auffallend vereinfachen 1).

#### Ellagsäure.

Diese Säure, von der ich mir bisher nur eine sehr kleine Menge habe verschaffen können, bildet sich, wie Hr. Chevreul zuerst bemerkt hat, wenn man einen Galläpfelaufgus an der Lust stehen läst, wo sie sich zugleich mit Gallussäure absetzt. Wäscht man das Gemenge mit siedendem Wasser, so löst sich die letztere, und die Ellagsäure, nachdem sie in Kaliwasser gelöst und durch eine Säure wieder gefällt worden, kann als rein betrachtet werden.

Bis 120° C. erhitzt, verliert die Ellagsäure 11,7 Procent ihres Gewichts an Wasser.

I. 0,440 trockn. Säure gab. 0,888 Kohlens. u. 0,107 Wasser II. 0,424 - - - 0,868 - - 0,095 - woraus in Hundert:

	ī.	II.
Kohlenstoff	55,80	55,69
Wasserstoff	2,66	2,48
Sauerstoff	41,54	41,83

entsprechend der Formel C, H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, und angenommen, dass diess 1 Atom sey, darnach die krystallisirte Ellagsäure C, H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Diese Säure weicht also von der Gallussäure nur durch 1 Atom Wasser ab. Der solgende Versuch kann als eine vollständige Bestätigung obiger Analyse angesehen werden.

Nachdem ich den im Galläpfelaufguss entstandenen krystallinischen Niederschlag mehrmals mit heissem Wasser gewaschen hatte, behandelte ich den Rückstand mit ätzendem Kali, filtrirte und sättigte die Flüssigkeit durch

1) Es ist damit das bereits im Bd. XXXI S. 210 mitgetheilte Gesetz gemeint, über dessen Bedeutung ich mich ebendaselbst, S. 212 hinlänglich ausgesprochen zu haben glaube.

Chlorwasserstoffsäure, um das ellagsaure Kali zu zersetzen und die Säure desselben zu fällen; allein statt Ellagsäure bekam ich eine reichliche Krystallisation von Gallussäure.

Ich glaubte dieselbe Erscheinung auch mit anderer Ellagsäure hervorbringen, und derselben das zur Umbildung in Gallussäure fehlende Wasser mittheilen zu können; allein es gelang nicht, immer entstand Ellagsäure. Ich zweisle jedoch nicht, dass man das angegebene Phänomen hervorbringen werde, wenn man den Versuch in der Art wiederholt, dass man dabei die Concentration der Flüssigkeiten, oder den Grad ihrer Alkalität oder Acidität abändert. Mangel an Material verhinderte mich, diese Versuche fortzusetzen.

## Pyrogallussäure.

Wie schon gesagt, bildet sich diese Säure, wenn man Gallussäure einer Temperatur von 210° bis 220° C. aussetzt; allein sobald man diese Temperatur überschreitet, z. B. bis 240° oder 250° C. erhitzt, erhält man keine Spur mehr von derselben, sondern statt deren eine andere Säure, die ich Metagallussäure genannt habe. Die Bereitung der Pyrogallussäure erfordert also Vorsicht. Am besten ist es, eine zur Hälfte mit Gallussäure gefüllte Retorte in ein Oclbad zu setzen, und die Temperatur des letzteren durch ein Thermometer zu beobachten.

Die so durch Sublimation erhaltene Pyrogallussäure stellt schneeweiße Blättchen oder Spießschen dar, die in Wasser ungemein löslich sind, und sich auch im Alkohol und Aether lösen. Sie röthet Lackmuspapier sehr schwach, kaum sichtbar, geräth bei 115° C. in's Schmelzen, und bei 210° C. in's Sieden. Ihr Dampf ist farblos und sehr wenig stechend. Bei 250° C. schwärzt sie sich sehr, läßt Wasser entweichen und giebt einen reichlichen Rückstand von Metagallussäure.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie in Was-

ser sehr lösliche Salze, von denen das Kalisalz in sehr weißen rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Von Barytund Strontianwasser wird sie nicht getrübt, auch färbt sie sich durch Einwirkung der löslichen Oxyde nur bei Zutritt der Luft.

Schweselsaures Eisenoxyd kalt oder warm in eine Lösung von Pyrogallussäure geschüttet, wird augenblicklich auf das Oxydulsalz reducirt, und die Flüssigkeit nimmt eine schön rothe Farbe an, ohne den geringsten Niederschlag abzusetzen. Dabei bildet sich keine Kohlensäure, wie es beim Gerbstoff und der Gallussäure der Fall ist. Nimmt man statt der freien Säuren ein Salz derselben oder Eisenoxydhydrat, so bekommt man eine sehr intensiv blaue Flüssigkeit und einen eben so gesärbten Niederschlag.

Die Krystalle der Pyrogallussäure verringern ihr Gewicht beim Schmelzen nicht. Die durch eine gemäßigte Destillation aus Gerbstoff erzeugten haben dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften, als die durch Sublimation der Gallussäure erhaltenen:

I. 0,583 Pyrogaliuss. gab. 1,205 Kohlens. u. 0,256 Wass.
 II. 0,880 - - 1,830 - - 0,386 -

III. 1,160 - - 2,425 - - 0,500

Diess giebt in Hunderteln:

	1.	c II.	111.	Rechnung.	
Kohlenstoff	57,14	57,49	57,80	57,61	C <sub>6</sub>
Wasserstoff	4,86	5,86	4,78	4,70	H <sub>6</sub>
Sauerstoff	<b>38,00</b>	37,65	37,42	37,69	O,

Die beiden ersten Analysen wurden mit der aus Gallussäure dargestellten, die letztere mit der aus Gerbstoff bereiteten Säure angestellt.

Die Formel C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> O<sub>3</sub>, welche aus diesen drei Versuchen hervorgeht, ist die nämliche, welche Hr. Berzelius vor vielen Jahren gegeben hat; allein derselbe hat nur die durch Destillation der Gallussäure dargestellte analysirt; die aus dem Gerbstoff ist bisher noch nicht

zerlegt worden. Einige Chemiker haben sogar geglaubt, sie sey von der Pyrogallussäure verschieden.

Das Sättigungsvermögen der Säure, aus ihrem neutralen Bleisalze hergeleitet, lieferte in zwei Versuchen die Zahlen 791 und 795, welche der theoretischen C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> O<sub>3</sub> = 796,066 sehr nahe kommt.

### Metagallussäure 1).

Man verschafft sich diese neue Säure, wenn man Gerbstoff oder Gallussäure einer Temperatur von 250° aussetzt. Sie bleibt dann in dem Destillationsgefäse als eine schwarze, sehr glänzende und geschmacklose Masse zurück, die im Wasser ganz unlöslich ist. Von Kali, Natron, Ammoniak und Beryllerde wird sie dagegen mit Leichtigkeit gelöst, und aus diesen Lösungen durch Säuren in schwarzen Flocken gefällt, welche unverändert ihre früheren Eigenschaften besitzen.

Metagallussaures Kali, erhalten durch Sieden einer Kalilösung mit einem Ueberschuss von Metagallussäure, reagirt neutral auf Pflanzensarben, und bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von Blei, Eisen, Kupfer, Magnesia, Zink, Silber, Kalk, Baryt und Strontian.

Die Metagallussäure treibt die Kohlensäure unter Aufbrausen aus deren Kali- und Natronsalz, ist aber ohne Wirkung auf kohlensaurem Baryt. Auch trübt sie Barytwasser nicht, ohne Zweifel wegen ihrer großen Unlöslichkeit.

- I. 0,285 Metagallussäure, aus Gallussäure dargestellt, gaben 0,693 Kohlensäure und 0,101 Wasser. II. 0,380 der Säure aus Gerbstoff dargestellt, gaben 0,920 Kohlensäure und 0,123 Wasser. III. 0,458 derselben Säure, in Kali gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, gewaschen und bei 120° getrocknet, gaben 1,110 Kohlensäure und 0,158 Wasser.
  - 1) Diese Säure könnte auch wegen ihrer schwarzen Farbe Melogallussäure heißen.

# Diese Zahlen entsprechen in Hunderteln:

•	1.	IJ.	III.
Kohlenstoff	67,25	66,94	67,01
Wasserstoff	3,92	3,85	3,82
Sauerstoff	<b>28,33</b>	29,21	29,17.

Die Formel C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> O<sub>2</sub> stimmt sehr wohl mit diesen drei Analysen, und eben so auch mit den Erscheinungen bei Einwirkung der Warme auf den Gerbstoff, die Gallus- und Pyrogallussaure.

0,780 metagallussaures Silber gaben so viel Silber als 0,420 Oxyd entspricht. Darnach ist das Atomgewicht der Säure 1243. — 1,273 desselben Silbersalzes gaben 1,592 Kohlensäure und 0,170 Wasser. Darnach ist die Zusammensetzung der Säure im Silbersalze:

,		andet ,	
Kohlenstoff	72,86	73,10	917,256=C, a
Wasserstoff	3,18	2,98	37,438=H <sub>6</sub>
Samaretaff	23.06	23 03	300 000 — 0

Das Atom der freien Metagallussäure ist also  $= C_{12}H_8O_{41}$  das der gebundenen  $C_{12}H_6O_8$ . Erstere verliert also bei der Sättigung Ein Atom Wasser.

Vor einigen Jahren hat Hr. Boullay angegeben, das Ulmin habe gleiche Zusammensetzung wie die Pyrogallussäure und sey mit ihr isomer. Da es wichtig ist, das wahre Verhältnis, beider Körper zu kennen, so habe ich das Ulmin mit vieler Sorgfalt analysirt; allein ich habe eine ganz andere Zusammensetzung gefunden, nämlich weit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als Hr. Boullay angegeben. Der Unterschied zwischen meiner und seiner Analyse rührt her von der großen Schwierigkeit das Ulmin zu verbrennen. Die Schwierigkeit ist so groß, daß man fast Weißglühhitze anwenden, muß, und zwar eine sehr lange anhaltende.

Setzt man Gerbstoff, Gallussäure oder Pyrogallussäure dem gleichzeitigen Einflusse der Luft und eines Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Ueberschusses von Alkali aus, so wird jede dieser Substanzen rasch zersetzt und in eine rothe Substanz umgewandelt, welche nebst einer großen Menge Kohlensäure, die immer-weit geringer ist als das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs, in Lösung bleibt. Hr. Chevreul hat die Chemiker zuerst auf diese merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht.

Der Farhstoff, der sich in diesen drei Fällen bildet, scheint immer derselbe zu seyn, und er wird nicht durch eine Säure aus der Lösung gefällt. Isolirt erhält man ihn, wenn man die rothe Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, sie dann eintrocknet und den Rückstand mit Alkohol auszieht, Es löst sich dann bloß der Farbstoff.

In einer künftigen Abhandlung werde ich die Eigenschaften desselben untersuchen, so wie die des Ulmins, welches sich ihm in vielen Beziehungen zu nähern scheint. Eben so habe ich mir vorgenommen, die verschiedenen Arten von Gerbstoff zu untersuchen, und zu sehen, ob die Substanzen, die man unter diesen Namen aufgeführt hat, wirklich existiren, oder ob sie Verbindungen sind von einem und demselben Gerbstoff mit verschiedenen organischen Substanzen, welche die Stelle der Basen vertreten.

Kurz wiederholt sind die Hauptthatsachen in dieser Abhandlung folgende:

Der Gerbstoff kann durch das angegebene Verfahren leicht, in Menge und vollkommen rein erhalten werden.

Er ist eine Säure von sehr einfacher Zusammensetzung, verbindet sich als Ganzes mit verschiedenen Basen, sättigt sie und bildet mit ihnen vollkommen bestimmte Salze. Es ist daher zweckmäsig ihn Gerbsäure zu nennen.

Zwischen ihm und der Gallussäure ist, hinsichtlich der Einwirkung der Wärme und der, welche Basen un-

ter Luftzutritt ausüben, eine große Analogie vorhanden. Vielleicht haben sie ein gemeinschaftliches Radical; doch ohne Hypothesen zu machen: für den gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft sind sie zwei verschiedene Säuren.

Der Gerbstoff kann ein köstliches Arzneimittel werden, denn es verhält sich zu den adstringirenden Pflanzentheilen wie das Chinin zur Chinarinde.

Der Leichtigkeit wegen, mit welcher man ihn erhalten kann, wird er ohne Zweifel als Reagenz den Galläpfelaufgufs verdrängen, dessen braune Farbe und zusammengesetzte Natur die Schärfe der Resultate in gewissen Fällen stören können.

Die Gallussäure präexistirt nicht in den Galläpfeln; sie ist das Erzeugniss der Einwirkung der Lust auf den Gerhstoff.

Bei einer Temperatur von 215° C. verwandelt sich die Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure, so dass I At. dieser letzteren, plus I At. Kohlensäure, genau I Atom Gallusäure vorstellt.

Die Ellagsäure ist nur durch ein Atom Wasser von der Gallussäure verschieden, und, wenn sie dieses aufnimmt verwandelt sie sich in die letztere Säure.

Andererseits verwandelt sich die Pyrogallussäure bei Einwirkung der Wärme in Wasser und Metagallussäure.

Zusatz. Bei Wiederholung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche, hat Hr. Prof. Liebig gefunden (Annal. der Pharm. Bd. X S. 172), dass die Zusammensetzung der Gerbsäure (des Gerbstoffs), welche Hr. Pelouze = C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> O<sub>12</sub> angegeben hat, sich genauer der Formel C<sub>18</sub> H<sub>16</sub> O<sub>12</sub> anschließt, und mit dieser stimmen selbst die Resultate des französischen Chemikers in genügender Weise überein. Die Richtigkeit dieser Formel, die auch späterhin von Hrn. Pelouze anerkannt worden ist (Annal. der Pharm. Bd. X S. 210)

wird hauptsächlich durch die Erfahrung unterstützt, dass die Gerbsäure, durch Anfnahme von Sauerstoff und Ausstossung eines eben so großen Volums Kohlensäure, in Gallussäure übergeht, ohne dass sich Wasserstoff entwikkelt, wie es nach der Formel C<sub>10</sub> H<sub>18</sub> O<sub>12</sub> der Fall seyn würde.

Um die hier vorkommenden Relationen mit einem Blick zu übersehen, sey:

Gerbsäure 
$$= C_{18} H_{16} O_{12} = \alpha$$
Gallussäure,

trocken  $= C_7 H_6 O_6 = \beta$ 
krystall.  $= C_7 H_8 O_6 = \beta'$ 
Ellagsäure  $= C_7 H_4 O_4 = \gamma$ 
Pyrogallussäure  $= C_6 H_6 O_3 = \delta$ 
Metagalluss.  $= C_{12} H_8 O_4 = \epsilon'$ 
Kohlensäure  $= C O_2 = \alpha$ 
Wasser  $= H_2 O = \omega$ 

Dann hat man:

$$\alpha + 80 - 4x = 2\beta'$$

$$3\alpha - 6x - 8\omega = 4\varepsilon$$

$$\beta - \omega = \gamma$$

$$\beta - x = \delta$$

$$\beta - x - \omega = \frac{1}{2}\varepsilon$$

und daraus:

$$\gamma - k = \frac{1}{2}\varepsilon ; 8\beta - 2\varkappa = 3\alpha.$$

III. Ueber die Destillationsproducte der Aepfelsüure; von Hrn. J. Pelouze<sup>1</sup>).
(Ann. de chim. et de phys. T. LV1 p. 72.)

Der erste Chemiker, welcher die Aepfelsäure einer Destillation unterwarf, ist Vauquelin. Er erhielt dabei, außer den gewöhnlichen Destillationsproducten vegetabi-

1) Vorläufig schon im Bd. XXXII S. 218 mitgetheik.

P.

lischer Substanzen, ein weißes krystallinisches Sublimat welches ihm einige andere Eigenschaften als die Aepselsäure zu haben schien. Späterhin beschästigte sich Hr. Braconnot mit demselben Gegenstand, und versicherte sich, daß, außer der von Hrn. Vau'quelin beobachteten Säure, noch eine andere gleichfalls krystallisirte, aber viel weniger flüchtige Substanz erzeugt werde. Hr. Lassaigne wiederholte und erweiterte diese Versuche. Er fand an der von Herrn Braconnot entdeckten Substanz die Eigenschaften einer Säure auf und studirte einige ihrer Salze. Allein die Zusammensetzung, die Bildung und die Haupteigenschaften dieser beiden Säuren blieben noch vollständig unbekannt und erforderten ein neues Studium.

Ganz neuerlich hat Hr. Liebig die Verbindungen der Aepfelsäure mit den Oxyden untersucht. Er fand für sie dieselbe Zusammensetzung wie für die citronensauren Salze, und bestätigte somit die Isomerie der beiden Säuren, der Citronen- und der Aepfelsäure. Beide sind aus einer gleichen Anzahl Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt.

Ich meinerseits habe die Zusammensetzung und das Sättigungsvermögen der Aepfelsäure in ihrem wohl krystallisirten Bleisalz bestimmt, um mich zu überzeugen, dass die daraus dargestellte Säure, die ich zu allen meinen Versuchen angewandt habe, vollkommen rein sey. Ich fand das Bleisalz gebildet aus einem Atom Säure und drei Atomen Wasser, entsprechend der Formel

 $PbO + C_4 H_4 O_4 + 3H_2 O_4$ 

Diess stimmt vollkommen mit Hrn. Liebig's Analysen anderer äpfelsaurer Salze. Die Säure desselben habe ich mit Schwefelwasserstoff daraus gezogen, und, nachdem ich an ihr alle Eigenschaften der reinen Säure erkannt, habe ich sie krystallisiren lassen, und gefunden, das sie aus einem Atom Aepfelsäure,  $C_4H_4O_4$ , und einem Atom Wasser besteht. Ich habe auch bestätigt gefunden, das

sie bei 120° C. nichts am Gewicht verliert, und dass sie nur bei Sättigung ihr Wasser abgiebt.

Nach diesen vorläufigen Versuchen schritt ich zur Destillation in einem Oelbade, das Thermometer neben der Retorte eingetaucht. Gegen 83° C. geräth die Säure in's Schmelzen; und bei 176° C. zerfällt sie gänzlich in Wasser und zwei brenzliche Säuren, ohne dass sich die geringste Spur von Kohle oder irgend einem Gase bildet. An den Wänden der Retorte sieht man eine farblose Flüssigkeit herabsließen, die sich bald in schöne prismatische Krystalle verwandelt. Die zweite, weniger stüchtige Säure folgt ihr nur von weitem, und bleibt größtentheils und in Menge auf dem Boden der Retorte und in Gestalt einer krystallinischen Masse zurück. Arbeitet man mit etwa zehn Grammen, so ist die Umwandlung in zwei Stunden vollendet.

Um Wiederholungen und Umschreibungen zu vermeiden, werde ich diesen beiden Säuren sogleich Namen geben. Hr. Ampere, dem ich die Hauptresultate dieser Arbeit mittheilte, hat mir vorgeschlagen, die erstere Säure, d. h. die flüchtigere, acide maléalique oder para-maléique, und die zweite acide para-maléalique oder para-maléique zu nennen.

[Da diese Namen sich, der einmal bei uns eingeführten Nomenclatur gemäß, nicht füglich in's Deutsche übertragen lassen, so folgen wir dem von Berzelius in seinem neusten (15ten) Jahresberichte gemachten Vorschlag, nennen nämlich die acide maleique nach wie vor brenzliche Aepfelsäure oder Brenzäpfelsäure, die acide para-maleique aber Fumarsäure, weil es sich späterhin gefunden, daß diese Säure in der Fumaria officinalis von der Natur gebildet vorkommt 1)].

<sup>1)</sup> Die interessante Entdeckung, dass die Acide para-mateique identisch sey mit der Säure in der Fumaria officinalis, verdanken wir Hrn. Horace Demarçay, der die letztere Säure in

Ich kehre nun zur Destillation der Aepfelsäure zurück. Wenn man sie, statt bis 176° C. zu erhitzen, möglichst rasch in die Temperatur 200° C. versetzt und in derselben erhält, so entstehen ebenfalls die bereits

dem Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig einer Analyse unterworfen hat. (Annal. d. Pharm. Bd. XII S. 16.)

I. 1,020 ihres Silbersalises gaben 0,544 Kohlensäure und 0,062 Wasser. — II. 0,9154 demelben Salzes gaben 0,4815 Kohlensäure und 0,0565 Wasser.

Hiepach hat man in 100:

	ī.	11.	Rechnung.
Kohlenstoff	14,745	14,529	14,771
Wasserstoff	0,696	0,684	0,602
Saueratoff	15,464	15,692	14,978
Silberoxyd	69,095	69,095	70,132.

Die Rechnung ist nach der Formel C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+AgO geführt, die genau die Zusammensetzung des paramaleinsauren Silberoxyds ausdrückt, wie man weiterhin ersehen kann.

Auch die Analyse der isolirten Fumarsaure stimmte vollkommen mit der der isolirten Paramaleinsaure.

Dass die Fumarsäure identisch sey mit der Paramaleinsäure und nicht mit der Maleinsäure (die dieselbe Zusammensetzung hat) ging aus der großen Schwerlöslichkeit ihres Silbersalzes hervor, an dem übrigens Hr. D. die Eigenschaft beobachtete, dass es bei Erhitzung für sich, unter einer schwachen Verpuffung, eine plötzliche Zersetzung erleidet. Er bemerkte auch, dass sich die Fumarsäure, wie die Paramaleinsäure, ohne Zersetzung in Salpetersäure löst.

Die zerlegte Fumarsäure stammte von ihrem Entdecker her, dem Dr. VV inckler (der sie in Buchner's Repertorium, Bd. 39 S. 48 und 368, beschrieben hat) und war folgendermafsen erhalten: das frische Kraut ausgeprest, der Sast durch Aufkochen und nachheriges Filtriren vom vegetabilischen Eiweiss und grünem Satamehl getrennt, mit kleesaurem Kali gefällt, um den Kalk absuscheiden, dann mit Bleizueker niedergeschlagen, das Bleisalz durch Schweselwasserstoff zersetzt, die abgeschiedene Stute auf die Hälste eingedunstet, krystallisirt, wieder aufgelöst und mit Thierkohle gereinigt, wo sie dann in sarblosen Krystallen anschos. — Vortheilhaster ist es, wie Hr. D. bemerkt, den Sast geradezu mit Thierkohle aufzukochen, mit Bleizueker zu fällen und dann wie vorhin zu versahren.

angezeigten Produkte, allein das flüchtigste, d. b. die Brenzäpfelsäure, bildet sich dann in weit beträchtlicher Menge als die andere Säure.

Wenn man dagegen mit der Erhitzung nicht über 150° C. hinausgeht, so erhält man gewissermaßen nur Wasser und Fumarsäure; allein die Reaction ist dann ungemein langsam.

Diese anscheinend so sonderbare Thatsachen werden natürlich ihre Erklärung in den folgenden Versuchen finden, deren Resultate sehr merkwürdig sind.

Die wasserhaltigen Krystalle der Brenzäpfelsäure schmelzen bei etwa 130° C. und gerathen gegen 160° in's Sieden. Sie zerfallen dann in Wasser und wasserfreie Brenzäpfelsäure, welche gleiche Zusammensetzung wie in den Salzen hat.

Geschieht die Destillation rasch und in einer Retorte, deren Hals sehr geneigt ist, so dass die Producte nicht in ihr Inneres zurücksließen können, so bleibt fast kein Rückstand, nur eine Spur farbloser Krystalle von Fumarsäure.

Erhält man die Brenzäpfelsäure, statt sie bis 160° C. zu erhitzen, in einer etwas über ihren Schmelzpunkt ge-

Bei dieser Gelegenheit verdient die folgende Stelle aus Ber-, zelius's Jahresbericht (No. 15 S. 270 des Originals) Beachtung.

Nach Ansührung der Demarcay'schen Analyse sagt nämlich Berzelius: Im Zusammenhang hiemit muss ich bemerken, dass die krystallisirte Säure, welche sich bildet, wenn Citronensäure bei etwa 200° C. geschmolzen erhalten wird, und welche, wie ich in meinem Lehrhuch, letzter deutschen Ausgabe, Bd. II S. 145, angegeben habe, viele Aehnlichkeit mit der Akonitsäure besitzt, von Dahlström analysirt worden ist, eben so wie die Akonitsäure. Dabei hat sich gefunden, dass beide Säuren die Zusammensetzung C4H2O3 (also die der Malein- und Paramaleinsäure) besitzen, ohne jedoch Fumarsäure zu seyn. In wiesern beide identisch oder bloss isomer sind, oder in wie weit eine von ihnen mit der brenzlichen Aepselsäure übereinstimmt, haben Dahlström's noch unvollendete Versuche nicht mit voller Zuverlässigkeit entschieden.

henden Temperatur, so sieht man sie nach und nach in Fumarsäure übergeben, und da die letztere noch bei 200° C. starr ist, so kann man das Gefäß, welches die neuen Krystalle enthält, bis zu diesem Punkt, und selbst darüber hinaus erhitzen, ohne daß sie verschwinden. Diese isomere Veränderung stellt sich ebenfalls ein, und selbst rascher, wenn man Brenzäpfelsäure kocht in einer sehr langen und sehr engen Röhre, so daß das entweichende Wasser gezwungen ist, beständig auf die Säure zurückzusließen. In diesem Fall ist ihre Vereinigung weit leichter, und die daraus entstehende Fumarsäure ist so rein, wie im ersten Fall. Endlich habe ich mich versichert, daß dieselbe Umwandlung in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre stattsindet und daß nichts entweicht oder absorbirt wird.

Nachdem diese Thatsachen wohl festgestellt sind, wird die Destillation der Aepfelsäure in ihren verschiedenen Stufen sehr leicht zu erklären. Angenommen, was sehr wahrscheinlich ist, dass bei Erhitzung der Aepfelsäure bis 200° C. die Brenzäpfelsäure das einzige nothwendige Product sey, wird die Reaction sehr rasch seyn, die Brenzäpfelsäure in's Sieden gerathen und rasch aus der Retorte in die Vorlage übergehen. Allein, da die Umwandlung nicht augenblicklich geschieht, da sie im Gegentheil eine weit längere Zeit erfordert als die Sublimation, so wird sich eine sehr kleine Menge Fumarsäure bilden können. Die andere Säure wird vorwalten, und dies eben beweist die Erfahrung.

Wenn man die Aepfelsäure, statt stark zu erhitzen, längere Zeit in der Temperatur 150° C. erhält, und darauf destillirt, um die Producte aufzufangen, so wird ihrerseits die Fumarsäure vorherrschen, weil einerseits die ursprünglich gebildete Brenzäpfelsäure zu einer Sublimation nicht hinlänglich erhitzt ist, und doch andererseits genug, um die isomere Umwandlung zu erleiden, wie es ebenfalls die Erfahrung lehrt.

Dass endlich bei 176° C. beide Säuren in sast gleicher Menge entstehen, geschieht darum, weil bei diesem Punkt die Brenzäpselsäure sich noch langsam bildet. Ein Theil wird sich also in die isomere Säure umwandeln, der andere aber überdestilliren, weil dazu die Wärme hoch genug ist.

Die wasserhaltige Brenzäpselsäure stellt Krystalle dar, die ein Prisma mit rhombischer Basis zur Grundsorm zu haben scheinen. Sie ist farblos, schmeckt ansangs sauer, bald hernach aber ekelhast, sehr unangenehm. In Wasser und Alkohol ist sie sehr löslich. Ihre wäsrige Lösung röthet Lackmuspapier stark. In einem offenen Gefäse stehen gelassen, zeigt sie dieselbe Erscheinung wie das Kaliumeisencyanid, d. h. die Säure, statt sich aus der Mutterlauge abzusetzen, kriecht an den Wänden in die Höhe und lässt Züge von krystallisirter Säure hinter sich.

Kalkwasser fällt nicht die Brenzäpfelsäure. In Barytwasser erzeugt sie einen weißen Niederschlag, der sich in einigen Augenblicken in Krystallblättchen verwandelt. Ein Ueberschuß von dem Barytwasser oder der Säure löst den Niederschlag wieder auf, der übrigens zu seinem Verschwinden auch nicht viel Wasser erfordert.

Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Silberoxyd sind ohne Wirkung auf die Brenzäpfelsäure.

Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium trübt das brenzäpfelsaure Kali nicht, wiewohl der brenzäpfelsaure Kalk sehr wenig löslich ist; allein lässt man die Flüssigkeit stehen, so setzt sie nach einigen Tagen Krystallnadeln ab, die, einmal gebildet, sich nur mit großer Schwierigkeit und in einer sehr beträchtlichen Menge Wasser lösen.

Essigsaures Blei erzeugt in einer sehr verdünnten Lösung von Brenzäpfelsäure einen weißen unlöslichen Niederschlag, welcher sich in einigen Minuten in sehr schöne glänzende glimmerartig ausschende Blättchen ver- wandelt.

Sind beide Lösungen concentrirt und ist das Blei im Ueberschuss, so gesteht die Flüssigkeit zu einer weissen, zitternden, kleisterartigen Masse, welche diese Beschaffenheit lange behält, sich aber nach und nach, besonders auf Zusatz von Wasser, in glänzende Krystalle wie die, welche man mit sehr verdünnten Lösungen erhält, verwandelt, und zwar zuletzt vollständig.

Die Verbindungen der Brenzäpfelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und leicht krystallisirbar. Ihre Salze mit den Pflanzenbasen sind im Allgemeinen wohl krystallisirt und löslich. Die Kupferund Eisensalze sind weniger löslich, das Bleisalz ist neutral, und enthält 3 Atome Wasser, die es in der Wärme leicht verliert. Schweselwasserstoff scheidet daraus die Brenzäpfelsäure mit allen ihren früheren Eigenschaften wieder ab.

Alle in dieser Ahhandlung angeführten Analysen wurden mit dem Apparat des Hrn. Liebig angestellt.

I. 0,557 trockner wasserhaltiger Brenzäpfelsäure gaben 0,174 Wasser und 0,832 Kohlensäure.

II. 0,500 dito gab. 0,158 Wasser und 0,748 Kohlens.III. 0,579 dito gab. 0,188 Wasser und 0,865 Kohlens.Daraus folgt:

	<b>I.</b>	H.	111.	Rechnung.	
Kohlenstoff	41,30	41,32	41,31	41,84	C
Wasserstoff	3,46	3,44	3,60	3,41	H
Sauerstoff	55,24	55,24	55,09	54,75	. 0

In der aus Wasser krystallisirten Brenzäpfelsäure sind also Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Atomen vorhanden.

Das Sättigungsvermögen wurde bestimmt durch Verbrennung des Bleisalzes, welches durch Einschütten von neutralem essigsauren Blei in einen Ueberschuß von Brenz-

äpfelsäure erhalten worden war. 0,782 dieses bei 120° C. getrockneten Salzes gaben 0,540 Bleioxyd, woraus 1 At. Säure = 624,8.

I. 1,439 desselben Salzes, worin 0,445 Säure, gaben 0,092 Wasser und 0,790 Kohlensäure, — II. 1,446 dito gaben 0,091 Wasser und 0,787 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich in Hunderteln:

	T.	II.	Rechnung.	
Kohlenstoff	49,30	48,90	49,45	$\mathbf{C}_{ullet}$
Wasserstoff	2,30	2,26	2,02	H <sub>2</sub>
Sauerstoff	48,40	48,84	<b>4</b> 8, <b>53</b>	$O_{e}$

1,000 Krystalle von brenzäpfelsaurem Blei, bei 140° C. getrocknet, verloren 0,165 Wasser.

Nach allen diesen Versuchen bekommt die aus Wasser krystallisirte Brenzäpfelsäure die Formel

$$=C_4H_2O_3+H_2O_2$$

Bei der Sättigung verliert sie 1 Atom Wasser.

Das brenzäpfelsaure Bleioxyd enthält 3 Atome Wasser, welche es in der Wärme verliert, wo es dann auf die allgemeine Formel für die brenzäpfelsauren Salze = RO+C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückgeführt ist.

Die wasserhaltige Brenzäpselsäure zersällt bei Erhitzung in Wasser und wassersreie Brenzäpselsäure; allein die vollständige Trennung dieser beiden Verbindungen ist sehr schwierig, und um sie zu bewerkstelligen muß man mehre Destillationen zu Hülfe nehmen, und die letzteren Producte, die weniger wasserhaltig sind, auffangen. So lange Wasser in der Brenzäpselsäure vorhanden ist, hinterläst sie einen weißen krystallinischen, sehr wenig flüchtigen Rückstand von Fumarsäure. Daher muß man die Destillationen fortsetzen bis die Säure ganz und gar übergeht. Sie ist dann vollkommen wassersrei, schmilzt bei etwa 57° C. und siedet gegen 176° C.

In diesem Zustand ist sie weit zersetzbarer als ehe sie ihr Wasser verloren hatte, denn, wie wenig man

auch ihren Siedpunkt überschreitet, so entwickelt sie Gas, färbt- sich und wird theilweise zerstört. Dieser Umstand hat mich abgehalten die Dichtigkeit ihres Dampfs zu hestimmen.

I. 0,782 wasserfr. Säure = 0,153 Wasser u. 1,377 Kohlens.
 II. 0,462 dito = 0,090 Wasser und 0,815 Kohlensäure.

Hieraus folgt eine gleiche Zusammensetzung wie die der Brenzäpfelsäure in den Salzen, d. h. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ehe ich wusste, dass die Brenzäpselsäure ihr Wasser durch Erwärmung verliert, was ich erst ganz spät erkannte, machte ich viele Analysen, ohne ein constantes Resultat erhalten zu können, weil ich mit einer Säure arbeitete, die mehr oder weniger lang im Schmelzen erhalten worden war, wobei sich dann Fumarsäure und veränderliche Gemenge von Brenzäpselsäure und Wasser bildeten. Zuletzt gaben diese veränderlichen Resultate Anlass, dass ich zugleich diese Umwandlung und diese Entwässerung gewahr wurde.

Aehnliche Erscheinungen werden sich ohne Zweisel auch bei anderen Psianzensäuren einstellen. Sie machen in der Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes organischer Substanzen die sorgfältigste Achtsamkeit nöthig; denn von allen Agentien scheint die Wärme am meisten geeignet, die Molectile zu den Anordnungen zu veranlassen, aus denen die Isomerie entspringt.

## Fumareaure (Acide para-maléique).

Die Fumarsäure unterscheidet sich von der Brenzäpfelsäure durch viele Eigenschaften, von denen schon Hr. Lassaigne die hauptsächlichsten angegeben hat. Sie erfordert zu ihrer Lösung fast zweihundert Theile Wasser, während die andere (die Brenzäpfelsäure) nur ungefähr ein dem ihrigen gleiches Gewicht von dieser Flüssicht bedarf. Sie schmeckt frisch sauer, und krystallisit in großen zarten Prismen, deren Form schwierig zu bestimmen ist, da sie gestreift sind. Sie scheinen bald

Rhomboëder, bald Hexaëder zu seyn. Erhitzt, schmelzen sie nur mit der größten Schwierigkeit und verflüchtigen sich nur in einer Temperatur über 200° C. Dabei entwässert sich eine geringe Menge und giebt wasserfreie Brenzäpfelsäure.

Kalk-, Baryt- und Strontianwasser fällen die Fumarsäure nicht. In kalter Lösung von essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen Niederschlag, der nicht krystallisirt wie das brenzäpfelsaure Blei. In der Wärme löst sich der Niederschlag, in dem Maasse als er sich bildet, und beim Erkalten setzt er sich in Krystallen von schwer zu bestimmender Form ab.

Von allen Kennzeichen der Fumarsäure ist aber das beste dasjenige, welches sie mit dem salpetersauren Silber darbietet. Ein Theil dieser Säure, in 200000 Theilen Wasser gelöst, bildet mit salpetersaurem Silber einen sehr sichtbaren weißen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß von Salpetersäure wieder löst. Diese schon ungeheure Unlöslichkeit wird noch größer, wenn man, statt der freien Fumarsäure, die an Basen gebundene, anwendet. Sie ist dann so groß, daß Chlorwasserstoffsäure in der abfiltrirten Flüssigkeit nicht mehr die leichteste Wolke erzeugt, wiewohl doch das Chlorsilber von allen Salzen vielleicht das unlöslichste ist. Ich zweiße nicht, daß man diese Eigenschaft mit Vortheil bei Analysen wird gebrauchen können.

Auch das Kupfer- und Eisensalz sind sehr wenig löslich. Ersteres ist schön grün, letzteres gemsfarben und sieht wie bernsteinsaures Eisenoxyd aus.

Das fumarsaure Kali krystallisirt in strahligen prismatischen Blättchen, und ist, wie das Natron und Ammoniaksalz, sehr löslich.

Das fumarsaure Bleioxyd hat genau die Zusammensetzung und den Krystallwassergehalt des brenzäpfelsauren Bleis. Wie dieses verliert es sein Wasser leicht, und entspricht der Formel = PbO+(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O).

Schwefelwasserstoff scheidet die Fumarsäure daraus ab, und diese, obwohl aus Wasser krystallisirt, enthält davon keine größere Menge als wenn sie durch Sublimation erhalten worden ist, d. h. sie enthält niemals mehr als ein Atom, welches sie bei der Sättigung verliert.

Die Analyse der Fumarsäure führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,558 der aus Wasser krystallisirten und bei 120° C. getrockneten Säure, die aber dabei nichts verloren hatten, gaben 0,182 Wasser und 0,846 Kohlensäure.

II. 0,365 durch Sublimation krystallisirter Säure gaben 0,117 Wasser und 0,532 Kohlensäure.

Darnach ist ihre Zusammensetzung in Hunderteln:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,92	42,64
Wasserstoff	3,62	3,76
Sauerstoff	54,46	53,60

also ganz dieselbe wie die der wasserhaltigen Brenzäpfelsäure.

I. 0,791 fumarsaures Bleioxyd bei 140° C. getrocknet, gaben 0,545 Bleioxyd, woraus 1 At. Säure =620,4.

II. 1,000 Salz gaben 0,691 Oxyd, woraus 1 Atom Saure = 623.

1,370 desselben Salzes verminderten sich bei 140° C. auf 1.147.

Andererseits gab die Analyse desselben Salzes trocken:

- a) 1,136 Salz = 0,353 wirklicher Säure gaben 0,074 Wasser und 0,635 Kohlensäure.
- b) 1,398 Salz = 0,434 Säure gaben 0,093 Wasser und 0,786 Kohlensäure.

Diess giebt in Hunderteln:

•	a.	<b>b.</b>
Kohlenstoff	49,73	50,00
Wasserstoff	2,45	2,37
Sauerstoff	47,82	47,63.

Nach diesen Versuchen wird das fumersaure Blei vorgestellt durch die Formel PbO+(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O). Beim Trocknen verliert es, wie das brenzäpfelsaure Blei, drei Atome Wasser.

Ich füge hier einige Analysen der Aepfelsäure und ihres Bleisalzes hinzu.

0,515 Aepfelsäure, bei 130° C. getrocknet, gaben 0,242 Wasser und 0,820 Kohlensäure. In Hunderteln giebt diefs:

,	Versuch.	Rechnung
Kohlenstoff	36,86	36,35
Wasserstoff	4,36	4,21
Sauerstoff	58,78	59,44.

Die Rechnung geht aus der Formel C4H4O4+H2O hervor.

0,731 äpfelsaures Bleioxyd, bei 130° getrocknet, gab 0,478 Oxyd, woraus 1 Aepfelsäure = 738,0.

 1. 1,470 trocknen äpfelsauren Bleis = 0,508 Säure gaben 0,172 Wasser und 0,760 Kohlensäure.

II. 1,258 Salz = 0,435 Säure gaben 0,138 Wasser und 0,655 Kohlensäure. Diess giebt in Hunderteln:

	I.	11.	Rechnung.	
Kohlenstoff	41,36	41,63	41,84	$\mathbf{C}_{f 4}$
Wasserstoff	3,75	3,51	3,41	H
Sauerstoff	54,89	54,86	54,75	0,

Beim Trocknen verliert das Salz 14 Proc. Wasser.

Begierig zu wissen, in welchem Zustand das äpfelsaure Bleioxyd sich im Moment seiner Fällung befinde, wenn es noch pulverförmig ist, schüttete ich essigsaures Blei in eine Auflösung von reiner Aepfelsäure, sammelte und wusch schnell das Salz aus. Ich fand es aber eben so zusammengesetzt als die Krystalle, welche sich bilden, wenn man das Pulver in der Flüssigkeit, in der es entstanden ist, liegen läfst. Dasselbe Pulver verwandelt sich

sich übrigens von selbst, ohne Dazwischenkunft von Wasser, in schöne Krystalle, und die Gegenwart des Wassers scheint auf die Schnelligkeit der Krystallisation gar nicht einzuwirken. Dasselbe gilt von dem brenzäpfelsauren Blei.

IV. Ueber die Destillationsproducte der VVeinund Traubensäure; von Hrn. Pelouze.

(Auszug aus den Ann. de chim. et de phys. T. LVI p. 297) 1).

Die Brenzweinsäure ist weiß, ohne Geruch, aber, wie die Weinsäure, von einem sehr sauern Geschmack und sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sie schmilzt bei 100° C. und siedet bei etwa 188° C.; ihr Siedpunkt liegt aber dem Punkt, bei welchem sie anfängt sich zu zersetzen, sehr nahe, und daher läßt sie sich äußerst schwierig ohne Rückstand verflüchtigen.

Eine concentrirte Lösung von Brenzweinsäure trübt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht, auch nicht salpetersaures und neutrales essigsaures Bleioxyd, bewirkt dagegen im basisch essigsauren Blei einen reichlichen, weißen käseartigen Niederschlag, der im Wasser unlöslich ist, sich aber in einem Ueberschuß sowohl von dem Bleisalz als von der Säure leicht löst. Sie fällt ferner nicht Kalk-, Baryt- und Quecksilbersalze, schwefelsaures Eisenoxyd, Zink-, Mangan- und Kupferoxyd.

Kali bildet mit ihr ein neutrales, sehr lösliches, zerfliessliches und schwer krystallisirendes Salz, das mit einem Ueberschuss der Säure kein saures Salz giebt, wie es doch bei der Weinsäure der Fall ist.

Die geringe Kenntnis, welche wir bisher von der schon durch Valentin Rose entdeckten Brenzweinsäure besalsen, veranlasste Hrn. Pelouze zu untersuchen, in wiesern sich die Weinsäure, bei der trocknen Destillation, der Gallus- und Aepfelsäure analog verhalten würde.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Das brenzweinsaure Kali giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen reichlichen weißen Niederschlag, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen gemesarbenen, in etwa 200 Th. Wasser löslichen, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünen, der fast eben so viel Wasser zur Lösung erfordert. Es trübt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht augenblicklich, sondern erst nach einigen Minuten, oft erst nach mehren Stunden, wo sich dann ein weißes, flockiges, brenzweinsaures Bleioxyd absetzt. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd geschieht die Fällung augenblicklich.

Die Destillation der Weinsäure giebt, wie andere Pflanzensäuren, sehr verschiedene Producte, und in sehr veränderlichen Mengen, je nach der Temperatur, bei welcher sie bewerkstelligt wird.

Geschieht, sie über freiem Feuer, so bekommt man brenzliche Oele, ölbildendes Gas, Wasser, Kohlensäure, fast krystallisirbare Essigsäure und Brenzweinsäure, aber in so geringer Menge und so verunreinigt mit einer Menge fremdartiger Producte, dass ihre Abscheidung als höchst langweilig und schwierig hetrachtet werden kann. Uebrigens bleibt viel Kohle in der Retorte zurück.

Zwischen 200° und 300° C. erscheinen auch necht dieselben Producte, allein schon in anderen Verhältnissen; man erhält weit mehr Kohlensäure und Brenzweinsäure, und dagegen weniger Kohle, Kohlenwasserstoff und brenzliche Oele.

Zwischen 175° und 190° C. bemerkt man kaum Spuren von Oelen; Essigsäure, Kohlenwasserstoff und Kohle, obwohl unmöglich ganz zu vermeiden, erscheinen in sehr geringer Menge, und dagegen Kohlensäure; Wasser und Brenzweinsäure in sehr reichlicher.

Hieraus ist klar, dass man die Brenzweinsäure in desto größerer Menge und Reinheit erhalten wird, als man die Destillation mehr mässigt. So z. B. braucht man, wenn man die Temperatur 190° C. nicht über-

schritten hat, das Destillat nur abzudampsen, um die Säure sogleich in sehr weißen Krystallen zu erhalten, die zu ihrer völligen Reinheit bloss einer Behandlung mit etwas Kohle bedürfen; allein die Destillation ist ungemein langweilig und effordert außerordentliche Sorgfalt, daher es denn besser ist bei einer Temperatur von 200° bis 360° C. zu arbeiten.

Um die Brenzweinsäure aus dem complicirten Destillat, das sie gelöst enthält, abzuscheiden, bringt man diese Flüssigkeit in eine Glasretorte und destillirt so lange bis der Rückstand eine Syrupsconsistenz erlangt hat; dann wechselt man die Vorlage und destillirt bis zur Trockne. Die zuletzt übergegangene Flüssigkeit setzt man einer starken Kälte aus oder einer freiwilligen Verdampfung im Vacuo. In beiden Fällen scheiden sich unregelmäßige noch gelbe und brenzlich riechende Krystalle ab. Diese drückt man zwischen mehren Lagen Fließpapier aus, löst sie wiederum in Wasser und behandelt sie siedend mit etwas Beinschwarz. Beim Erkalten setzen sich dann farbund geruchlose Krystalle von reiner Brenzweinsäure ab.

Die Analyse dieser Säure führte zu folgenden Resultaten:

- I. 0,512 im Vacuo getrockneter Säure gaben 0,845 Kohlensäure und 0,278 Wasser.
- II. 0,471 dito gaben 0,785 Kohlens. und 0,269 Wasser. Hieraus folgt:

	I.;	· II.	Rechmung.	
Kohlenstoff	45,63	46,08	46,00	C,
Wasserstoff	6,02	6,23	5,96	H <sub>s</sub>
Sauerstoff	48,35	47,59	48,04	$O_{\bullet}$

Andererseits gaben 0,792 brenzweinsaures Bleioxyd 0,710 schwefelsaures, wonach das Atomgewicht der Brenzweinsäure = 719.

1,015 desselben Salzes = 0,345 wirklicher Säure gaben 0,630 Kohlensäure und 0,165 Wasser. Aus diesen

Zahlen ergiebt sich die Zusammensetzung der Säure im Bleisalze folgendermaßen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	52,11	C,	382,200	<b>52,80</b>
Wasserstoff	5,30	H.	37,438	5,11
Sauerstoff	42,59	O,	300,000	42,10
۔	100,00		719,638	100,00

Die Brenzweinsäure bekommt also die Formel C<sub>5</sub> H<sub>6</sub> O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> O.

Sie enthält 1 Atom Wasser, welches sie nur bei Vereinigung mit Basen verliert.

Weinsäure und Traubensäure stehen unter den wohl erwiesenen Beispielen von Isomerie oben an; die Analysen von Gav-Lussac und Berzelius lassen darüber keinen Zweisel. Es war daher von hohem Interesse zu untersuchen, wie die Wärme auf diese zwei Säuren von ähnlicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften einwirken würde. Ich habe die Lösung dieser Aufgabe unternommen, und dabei gesunden, dass sich die Weinsäure und Traubensäure bei der Destillation ganz gleich verhalten, dass ihr Zersetzungsgrad der nämliche ist, und dass sie beide eine in jeder Hinsicht identische brenzliche Säure geben 1). Ich habe auf diese Untersuchung um so mehr Sorgfalt verwandt, als die unter sich ebenfalls isomeren Citronen- und Aepfelsäure brenzliche Säuren erzeugen, die sowohl in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften ganz verschieden sind.

Ich füge hier die Zusammensetzung und das Sättigungsvermögen der durch Destillation aus Traubensäure erhaltenen Brenzweinsäure hinzu; sie weichen von den oben gegebenen Zahlen nicht ab.

I. 0,515 Säure gaben 0,280 Wasser und 0,86 Kohlensäure II. 0,801 - - 0,433 - - 1,35 - -

<sup>1)</sup> Bestätigt durch Berzelius, Siehe S. 5 dieses Hefts.

## Daraus folgt:

	I.	11.
Kohlenstoff	46,17	46,58
Wasserstoff	6,02	5,99
Sauerstoff	47,81	47,43

Die Verbrennung des Bleisalzes, erhalten durch Einschüttung von neutralem essigsauren Blei in eine Lösung von brenztraubensaurem Kali, gab für das Atomgewicht der Säure die Zahl 720,2.

1,772 desselben Salzes, enthaltend 0,603 Säure, gaben 1,143 Kohlensäure und 0,285 Wasser. Diess giebt für die Zusammensetzung der *Brenztraubensäure* folgende Zahlen:

Kohlenstoff	52,41
Wasserstoff	5,24
Sauerstoff	42.35.

# V. Ueber die Destillation des benzoësauren Kalks; von Eugène Péligot.

(Ann. de chim. et de phys. T. LVI p. 59. Frei übersetzt.)

Seitdem die HH. Dumas und Liebig die wahre Natur des Essiggeistes (des Products der trocknen Destillation des essigsauren Kalks) kennen gelehrt 1), ist die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ähnliche Umwandlungen, die freie oder gebundene organische Säuren in hinreichend erhöhter Temperatur erleiden, hingelenkt worden. So hat neuerlich Hr. Bussy gezeigt, dass die setten Säuren, bei Destillation mit Kalk, einerseits Kohlensäure geben und andererseits neue Producte, deren Elementarzusammensetzung von der Art ist, dass sie die der 1) Annal. Bd. XXIV S. 290 und Bd. XXVI S. 190.

ursprünglich angewandten Körper vorstellt, wenn man von dieser die Kohlensäure abzieht, die mit der angewandten Base verbunden in der Retorte zurückbleibt. Späterhin hat Hr. Pelouze ähnliche Umwandlungen bei der Gallus- und Pyrogallussäure beobachtet und diese Aufgabe unter einem allgemeinen Gesichtspunkt aufgefast; durch vergleichende Erörterung der schon bekannten und der von ihm selbst entdeckten Thatsachen ist er zu dem Satz gelangt, dass diese Zersetzungsweise anwendbar sey auf alle organischen Säuren, die bei Einwirkung des Feuers brenzliche Körper geben. hat Herr Mitscherlich eine Abhandlung bekannt gemacht, in welcher er zeigt, dass man bei Destillation von einem Theil krystallisirter Benzoësäure mit drei Theilen gelöschten Kalks ein Oel erhält, dessen Bestandtheile, hinzugefügt zu denen der Kohlensäure des Kalks, die Zusammensetzung der angewandten Benzoësäure vorstellen. Diesem Oele, außer welchem er bei dieser Destillation kein Product erhielt, hat er den Namen Benzin gegeben 1). Hr. Mitscherlich hat Gemenge von Benzoësäure und Kalk angewandt, in denen der Kalk in Ueberschuss vorhanden war; ich dagegen habe krystallisirten benzoësauren Kalk genommen, und daraus erklärt sich, dass ich statt einer einzigen Substanz mehre derselben habe entstehen gesehen.

Destillirt man neutralen und krystallisirten benzoësauren Kalk, so erzeugt sich bei etwa 300° C., außer kohlensaurem Kalk, eine ölige braune Substanz von größerer Dichte als Wasser. Dieses Oel ist ein Gemenge mehrer Substanzen, die in der Zusammensetzung und den Eigenschaften wohl unterschieden sind, und sich leicht trennen lassen. Dazu braucht man nur das rohe Oel im Wasserbade zu destilliren.

<sup>1)</sup> Ann. Bd. XXIX S. 231 — Hr. Péligot sucht hiehei darzuthun, dass seine Arbeit älter sey als die des Hrn. Pros. Mitscher-

Zanächst geht ein klares Gel über, leichter als Wasser, frisch ähnlich wie Bittermandelöl riechend, und bei etwa 82° C. siedend.

Bei fortgesetzter Destillation über freiem Feuer erhält man nun Wasser und dann ein zweites Oel, welches wenigstens erst bei 250° C. siedet. Dies Oel hält gewöhnlich eine weise, starre, krystallinische Substanz gelöst, welche sich bei Erkaltung abscheidet. Diese dritte Sabstanz ist Naphthalin. Setzt man dies Oel einer Kälte von — 20° aus, so trübt es sich, nimmt das Ansehen einer Emulsion an, und trennt sich, bei längerem Ausenthalte in dem Kältegemisch, in zwei Schichten. Das oben schwimmende, als rein zu betrachtende Oel, bezeichne ich mit dem Namen Benzon in Analogie mit Aceton und Margaron 1).

Das Benzon ist das Hauptproduct der Destillation benzoëszurer Salze. Wahrscheinlich würde außer ihm kein anderes Product entstehen, wenn man jede Ueberschreitung der zu seiner Bildung nothwendigen Temperatur zu verhindern vermüchte, und überdieß ein vollkommen wasserfreies benzoësaures Salz destillirte. Wirklich werde ich zeigen, daß die beiden andern von mir dargestellten Substanzen als entstanden aus der Zersetzung dieses Benzons betrachtet werden können.

Die Analyse dieses Oels, nach den gewöhnlichen Methoden angestellt, lieferte:

lich, wovon indess sehr leicht das Gegentheil dargethan werden kann.

P.

<sup>1)</sup> On ist die von Hrn. Dumas vorgeschlagene Endigung der Namen derjenigen Substanzen, die durch Einwirkung von Alkalien aus organischen Säuren entstehen, und sich betrachten lassen als diese Säuren wewiger Kohlensäure; so ist Aceton, nach ihm, der gewöhnliche Essiggeist (Essigsäure — Kohlensäure — C4 H6 O3 — CO2 — C3 H6 O (siehe Liebig in dies. Ann. Bd. XXIV S. 291), Margaron ein analoger, von Bussy aus der Margarinsäure dargestellter Stoff.

I. 0,461 Substanz = 1,452 Kohlensäure und 0,233 Wasser II. 0,418 - = 1,325 - - 0,218 - Diess giebt:

•	. <b>I.</b>	11.	Rechnung.	
Kohlenstoff	87,1	87,6	86,5	$C^{13}$
Wasserstoff	5,6	5,7	5,4	H,,
Sauerstoff	7,3	6,7	8,1	Ο.

Wenn man von  $C_{14}H_{10}O_3+CaO$ , welches die Formel für den benzoësauren Kalk ist,  $CO_2+CaO$ , d. h. den in der Retorte gebildeten kohlensauren Kalk abzieht, so bleibt  $C_{13}H_{10}O$ , und dieß ist, wie man sieht, genau die Zusammensetzung des von mir erhaltenen Benzons.

Diese Reaction ist mit der, die der essigsaure Kalk darbietet, in jeder Hinsicht vergleichbar. Der Körper, der hier entsteht, ist der Essiggeist der Benzoesaure.

Das Benzon ist ein etwas dickes, im Zustande der Reinheit farbloses, gewöhnlich aber bernsteinfarbenes Oel; hat einen nicht wohl bestimmbaren, etwas brenzlichen, aber nicht unangenehmen Geruch, und eine geringere Dichte als das Wasser. Es siedet erst über 250° C. und destillirt also später als die Benzoësäure; daraus entspringt die Nothwendigkeit, zur Zersetzung der benzoësauren Salze eine hohe Temperatur anzuwenden.

Von Salpetersäure und Kali scheint es nicht angegriffen zu werden; allein von Schwefelsäure wird es, selbst in der Kälte, gebräunt und vollkommen zersetzt. Mit Chlorgas in Berührung gesetzt, giebt es, selbst bei gewöhnlichem Tageslicht, einerseits Chlorwasserstoffsäure und andererseits ein krystallisirtes Product, das späterhin untersucht werden soll.

Was das aus dem Benzon abgeschiedene Naphthalin betrifft, so ist es, nachdem es zwischen Fließpapier ausgedrückt und sublimirt worden, mit dem Naphthalin aus Steinkohlen identisch. Es ist vollkommen weiß, schmilzt bei 78° C., siedet bei 210° C. und krystallisirt in rhomboidalen Blättchen. Auch zeigte es gleiche Zusammensetzung wie das gewöhnliche Naphthalin, nämlich die:

### Gefunden. Berechnet.

Kohlenstoff	93,75	93,86	$C_s = 382,6$
Wasserstoff	6,24	6,14	$H_{\star} = 25.0.$

Das Naphthalin von der Destillation des benzoesauren Kalks besitzt nicht den eigenthümlichen Geruch des aus dem Steinkohlentheer dargestellten, wohl aber den Geruch des Benzons; diess scheint mir anzudeuten, dass das Naphthalin an sich ein geruchloser Körper ist, der aber den Geruch der mit ihm in Berührung gekommenen Substanzen fest zurückhält, eben so wie die Benzoesaure den Geruch der Vanille oder des Pferdeharns hartnäckig bewahrt.

Die dritte Substanz, welche man bei Rectification des rohen Products der Zersetzung sammelt, ist ein vollkommen klares und farbloses, sehr dünnflüssiges Oel, das leichter als Wasser ist, einen frischen und aromatischen Geruch besitzt und bei etwa 82° C. siedet.

Nach abermaliger Rectification wurde es mit Kupferoxyd zerlegt, und dabei wegen seiner großen Flüchtigkeit in einer kleinen Glaskugel gewogen. Die Resultate waren:

I. 0	,264	Substanz	=0,185	Wasser	0,885 K	Coble	nsäure
II. 0	,504	•	0,350	-	1,698	-	-
III. O	,212	•	0,150	•	0,711	•	· •
Also:			1				

	<b>I.</b> ~	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	92,7	93,2	9,27	92,45	$C_3 = 229,56$
Wasserstoff	7,7	7,7	7,8	7,55	$H_a = 18,73$

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> ist die Formel für einen der Kohlenwasserstoffe, die Hr. Faraday unter den Producten der Zersetzung des Oels durch Wärme gefunden hat; mit die-

sem Kohlenwasserstoff (dem Bicarburet von Faraday) kommt auch das aus der Destillation der benzoësauren Salze herstammende in seinen Eigenschaften überein.

Dies Bicarburet, bis auf einige Grade unter Null erkaltet, gesteht zu einer krystallinischen, harten, spröden, sehr glänzenden Masse.

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Alkalien scheinen ohne Wirkung auf dasselbe zu seyn; überhaupt widersteht es den gewöhnlichen zersetzenden Agentien, mit Ausnahme der Salpetersäure und des Chlors.

Schüttet man eine geringe Menge desselben in eine mit trocknem oder feuchtem Chlorgase gefüllte Flasche, so tritt im Dunkeln keine bemerkenswerthe Erscheinung ein, und auch im gewöhnlichen Tageslicht sieht man nur einige weiße Wolken, als Anzeigen einer bald unterbrochenen Reaction auftreten; bringt man aber die Flasche in Sonneblicht, so füllt sie sich bald mit dicken Dämpfen, es wird viel Wärme erregt und in fünf Minuten ist alles Chlor verschwunden. Wenn das Chlor nicht in Ueberschuss vorhanden ist, so wird die Flasche bald mit durchsichtigen, zerbrechlichen, vollkommen weißen Krystallen ausgekleidet, die sich durch Wasser leicht ablösen lassen. Ist dagegen das Chlor in Ueberschuss, so hilden sich zwar auch Krystalle, aber diese sind durchzogen mit einer andern, halbsesten, fadenziehenden, orangenfarbenen Substanz, die wahrscheinlich reicher an Chlor ist als die oben beschriebene. Außerdem bildet sich viel Man trennt übrigens beide Sub-Chlorwasserstoffsäure. stanzen durch heißen Alkohol, der die zweite weit mehr löst als die erstere, und beim Erkalten bloss diese herauskrystallisiren lässt.

Es wurden zwei Analysen von diesen Krystallen gemacht, die erste mit blos zwischen Papier getrockneten, die zweite mit zuvor geschmolzenen.

I. 0,314 Substanz = 0,075 Wasser + 0,292 Kohlepsäure.

 $11. \ 0.427 \quad - = 0.077 \quad - \quad 0.396$ 

## Diess giebt:

	I. ,	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	25,6	25,50	25,16	$\mathbf{C}_{\mathbf{a}}$
Wasserstoff	2,6	2,06	2,00	Н,
Sauerstoff	71,8	72,44	72,78	Cl <sub>8</sub>

Diese Zusammensetzung entspricht also einer einfachen Verbindung von Chlor und dem Bicarburet, vergleichbar der holländischen Flüssigkeit, wiewohl die verbundenen und verdichteten Volume hier in einem anderen Verhältnisse stehen.

Eigenschaften dieses Chlorürs sind folgende: Es ist in Wasser unlöslich und unveränderlich, löslich 'aber in Alkohol, besonders in warmen, auch löslich in Aether, der es beim Erkalten in schönen glänzenden Blättchen absetzt. Es schmilzt wie Oel und erstarrt, einmal geschmolzen, erst bei 50° C. Dessungeachtet lässt es sich, wegen seiner schlechten Wärmeleitung, nur schwierig ganz in Wasser schmelzen. Es siedet bei 150° C. und destillirt ohne Rückstand über; dennoch erlangt es dabei einen Geruch von Chlor und bittern Mandeln, was auf die Zersetzung eines geringen Antheils hinzudeuten scheint. (Vergl. Mitscherlich in dies. Ann. Bd. XXXV S. 371).

Nach diesen Analysen schreitet Hr. Péligot nun zu einem Versuch, die gleichzeitige Bildung des Benzons (C<sub>13</sub> H<sub>10</sub> O), Naphthalins (C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>) und Benzins (C<sub>3</sub> H<sub>3</sub>) zu erklären. Sein Raisonnement ist kurz folgendes.

Könnte man die Zersetzung des benzoësauren Kalks bei einer niederen Temperatur bewirken, so würde wahrscheinlich nur allein Benzon entstehen, also im Fall das Kalksalz wasserfreie Benzoësäure (C<sub>14</sub> H<sub>10</sub> O<sub>3</sub>) enthielte, außer dem Benzon nur noch kohlensauren Kalk, da

$$C_{13}H_{10}O = C_{14}H_{10}O_3 - CO_2 \dots$$

<sup>1)</sup> Aus dieser auf Hrn. Péligot's Erfahrungen gestützten Formel ersieht man, das sich die wasserfreie Benzoesaure (wie sie

Allein die Zersetzung des benzoësauren Kalks geschieht erst bei Rothglühhitze, und es setzt sich dabei immer Kohle ab; durch beide Umstände geht der gebildete kohlensaure Kalk in ätzenden Kalk über, dieser wirkt auf das Benzon, entzieht ihm Kohlensäure und verwandelt es so in Naphthalin, übereinstimmend mit der Formel:

 $C_{18}H_{10}O=2\frac{1}{2}C_{5}H_{4}+\frac{1}{2}CO_{2}.$ 

So würde der Vorgang seyn, wenn der benzoësaure Kalk wasserfrei wäre. Derselbe hält aber, wie viele andere organische Salze sein Krystallwasser mit großer Kraft zurück, und verliert es selbst im Vacuo bei 200° C. noch nicht vollständig. Wendet man also krystallisirten benzoësauren Kalk an (CaO+C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>), wie es bei obigen Versuchen der Fall war, so kann man annehmen, daß zur Zeit, da die Reaction eintritt, noch ein Theil desselben sein Wasser besitze und mit demsclben die Zersetzung erfahre. Die wasserhaltige Benzoësäure (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) würde dann zunächst in Kohlensäure, die mit Kalk verbunden bleibt, und in wasserhaltiges Benzon (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O+H<sub>2</sub>O) zerfallen, gemäß der Formel:

 $C_{14}H_{12}O_{4}=C_{13}H_{10}O+H_{2}O+CO_{2}.$ 

unter andern in dem bei 100° C. getrockneten Silbersals enthalten ist) als eine Verbindung von Benson und Kohlensäure betrachten lässt.

Die wasserhaltige Benzoësäure (die krystallisirte und die in dem bei 100° C. getrockneten Bleisalz enthaltene) kann dagegen, wie Prof. Mitscherlich zuerst gezeigt (Ann. Bd. XXIX S. 231), betrachtet werden als eine Verbindung von Benzin und Kohlensäure, da

 $C_{14}H_{12}O_4=4C_3H_3+2CO_2$ 

In Bezug auf die hier sich aufdrängende Frage, ob das eine Atom Wasser, welches die Benzoesaure im Bleisalz behält, im Silbersalz aber nicht mehr enthält, wesentlich sey für diese Säure, verdient eine Erfahrung bemerkt zu werden, die Berzelius in seinem neusten Jahresbericht (No. 15 S. 274 des Originals) mittheilt. Es ist nämlich die, dass die Benzoesaure sowohl im Kalials im Natronsals ihr VVasser bei 100° C. vollständig verliert. P.

und der durch die Hitze und abgelagerte Kohle wieder ätzend gemachte Kalk das wasserhaltige Benzon in *Benzin* und Kohlensäure zerlegen, entsprechend der Formel:

 $C_{13}H_{10}O+H_{2}O=4C_{3}H_{3}+CO_{2}....^{1}$ 

Unterstützt findet Hr. Péligot diese Vorstellung durch folgende von ihm beobachtete Thatsachen.

Benzon mit Aetzkalk destillirt, giebt Naphthalin und kohlensauren Kalk. Wasserhaltige Benzoësäure mit einem Ueberschuss von gelöschten Kalk destillirt, liesert dagegen, wie schon Mitscherlich beobachtet hat, nur Benzin. Je nach dem Grade der Trockenheit geben die benzoësauren Salze mehr Naphthalin und Benzin. So liesert der benzoësaure Baryt, der leichter zu trocknen ist als der benzoësaure Kalk, unter denselben Umständen, d. h. krystallisirt, mehr Naphthalin als letzterer. Zu Ansange der Destillation geht immer Benzon über und erst später solgt Benzin, wiewohl ersteres bei 250° C. und letzteres schon bei 85° C. siedet.

Der einzige Einwand gegen seine Theorie, meint Hr. Péligot, sey der, dass er das von ihm zu Hülfe genommene wasserhaltige Benzon nicht habe isolirt darstellen können; allein derselbe verschwinde, wenn man erwäge, dass dieser Körper nur eine ephemere Existenz zu haben brauche, ja ganz entbehrlich sey, wenn man den Wasserdampf einwirken lasse, der in Gegenwart von Benzon und Aetzkalk zur Bildung von Benzon Veranlassung geben könne <sup>2</sup>).

<sup>1)</sup> Das Benzon ist also = 4 Atomen Benzin +1 At. Kohlensäure -1 At. VVasser; daher wird es vom Professor Mitscherlich (Schrift. d. Berliner Academie von 1834) Carbobenzid genannt; übereinstimmend mit den von ihm entdeckten merkwürdigen analogen Verbindungen, dem Sulfobenzid, Nitrobenzid und Stickstoffbenzid, Ann. Bd. XXXI S. 625 und Bd. XXXII S. 225). P.

<sup>2)</sup> Der von Hrn. Péligot berührte Einwand ist wohl nicht der einzige, welcher sich gegen seine Vorstellung von dem Zersetzungsprocess des benzoësauren Kalks erheben läset, vielmehr bietet die

# VI. Ueber die Zusammensetzung der Brenzschleimsäure; von Hrn. Boussingault.

(Ann. de chim. et de phys. T. LVIII p. 106.)

Hr. Houtou-Labillardière, der sich das Verdienst erworben, die Eigentbünlichkeit der Brenzschleimsäure außer allem Zweisel gesetzt zu haben, hat für dieselbe solgende Zusammenstellung gefunden: Kohlenstoss 0,521, Wasserstoss 0,021 und Sauerstoss 0,458. Diese Angabe schien mir eine Prüfung zu verdienen, und daher habe ich sowohl die krystallisirte als aublimirte Brensschleimsäure untersucht.

0,3695 Grm. krystallisirter Säure, in schönen perlmutterartigen Lamellen und an der Luft getrocknet, gaben 0,721 Kohlensäure und 0,130 Wasser. Daraus:

> Kohlensäure 0,540 Wasserstoff 0,039 Sauerstoff 0,421

0,342 Grm. sublimirter vollkommen weisser Säure

mehrmalige Kohlensäurung und Entkohlensäurung des Kalks, die bei dieser Vorstellung nothwendig ist, mindestens einen eben so starken Einwurf dar. Auch könnte man fragen, aus welcher Verbindung sich denn die Kohle absetze, welche Hr. Péligot immer dem kohlensauren Kalk beigemengt gefunden hat, und was denn aus dieser Verbindung werde. Eine genaue Aetiologie des in Rede stehenden Processes kann wohl erst gegeben werden, nachdem bestimmt worden ist, wie viel Wasser und Kohlensäure dabei entweicht, ob außer der Kohlensäure noch andere Gase fortgehen, und ob die Ausscheidung der Kohle wesentlich sey. Möglicherweise könnten Naphthalin und Benzin durch ein bloßes Zerfallen des Benzons in der Hitze ohne Zuthun des Kalks, entstehen, analog den von Hrn. Pelouze bei der Gallus-, Aepfelund Weinsäure beobachteten Thatsachen; dann wäre der Proceßsehr einfach.

gab 0,6685 Kohlensäure und 0,114 Wasser. Daraus lolgt:

Da die Brenzschleimsäure sich erst über 135°C. verflüchtigt und sie gleiche Zusammensetzung wie die krystallisirte Säure hat, so ist klar, dass diese letztere kein Krystallwasser enthält.

Um die Beschaffenheit der an Basen gebundenen Brenzschleimsäure kennen zu lernen, untersuchte ich ihr Silbersalz. Es war bereitetet durch Eingießung von vollkommen neutralem salpetersauren Silber in eine Lösung von brenzschleimsaurem Kalk und mehrtägiges Stehenlassen der Flüssigkeit. Es wurde dann getrocknet, erstlich zwischen Fließpapier und dann durch längere Erwärmung bis zu einer Temperatur von 125° C.

0,316 dieses Silbersalzes gaben 0,155 metallischen Silbers, ferner

I. 0,589 dito lieferten 0,589 Kohlensäure u. 0,080 Wasser II. 0,675 dito - 0,675 - - 0,094 -

Man hat demnach:

	I.	11.	Rechnung.	•
Kohlenstoff	58,8	58,5	58,7	$C_{10} = 764,1$
Wasserstoff	3,1	3,1	3,1	$H_6 = 37,4$
Sauerstoff	38,1	38,4	<b>38,2</b>	$O_s = 500,0$
	101,0	100,0	100,0	1301,8.

Berechnet man das Atomgewicht der Brenzschleimsäure aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes, so findet man 1303,3. Ihr Sättigungsvermögen ist 7,59, also fast ein Fünftel ihres Sauerstoffgehalts. Die in den Salzen enthaltene Brenzschleimsäure ist also wesentlich verschieden von der krystallisirten oder sublimirten.

<sup>1)</sup> Beide Zusammensetzungen entsprechen der Formel C10 H8 O6.

Die sublimirte (oder krystallisirte) Säure entspricht der Formel:

C<sub>16</sub> H<sub>8</sub> O<sub>6</sub> = C<sub>10</sub> H<sub>6</sub> O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub> O verliert also bei der Verbindung mit Basen genau ein Atom Wasser.

Diese sublimirte (oder krystallisirte) Säure hat genau die Zusammensetzung, wie, nach Hrn. Dumas, die Brenzcitronensäure, aber ein halb so großes Atomgewicht als die letztere. Das Atomgewicht der Brenzcitronensäure ist nämlich, nach Hrn. Dumas, = C<sub>5</sub> H<sub>4</sub> O<sub>3</sub>. (Siehe diese Ann. Bd. XXIX S. 37.)

VII. Versuche über die Bernsteinsäure und einige ihrer Verbindungen; von Hrn. Felix D'Arcet.

(Ann. de chim. et de phys. T. LVIII p. 282. Frei und abgekürst.)

Die Kenntniss der Bernsteinsäure, besonders ihrer Zusammensetzung, scheint noch in einige Ungewissheit gehült zu seyn. Nach einer Analyse von den HH. Liebig und Wöhler¹) scheint die sublimirte Säure nicht nur ein halbes Atom Wasser zu enthalten, sondern auch dasselbe zu ihrer Existenz nothwendig zu bedürsen. Allein diese Zusammensetzung, durch welche sich die Bernsteinsäure von anderen analogen organischen Säuren zu unterscheiden schien, verdiente wenigstens eine sorgfältigere Prüfung, und in dieser Absicht habe ich die gegenwärtige Arbeit unternommen.

Die gewöhnliche Bernsteinsäure verliert durch die Sublimation eine feste Menge Wasser, während die ein oder zwei Mal rasch sublimirte Säure eine unregelmässige Menge

1) Annal. Bd. XVIII S. 163.

P.

Menge abgiebt, eine desto größere, je öfter sie nach einander destillirt worden ist, so daß man sie durch dieses Mittel wasserfrei erhalten kann. Noch rascher und vollständiger geschieht dieß, wenn man die gewöhnliche Bernsteiusäure mit einem wassergierigen Körper, z. B. trockner Phosphorsäure, destillirt; dabei wird ein Theil der Bernsteinsäure zerstört, und der andere geht vollkommen rein und wasserfrei über.

## Krystallisirte Bernsteinsäure.

Die gewöhnliche käufliche Bernsteinsäure ist oft mit saurem schweselsauren Kali, mit Kleesäure und selbst mit Salmiak verfälscht. Von diesen Verunreinigungen befreit, stellt sie weise, glänzende und perlmutterartige Blättchen dar, ist löslich in Wasser, besonders in heisem, aus welchem sie beim Erkalten sehr leicht krystallisirt, löst sich weniger in Alkohol und kaum in Aether. Wenn sie sehr rein ist, schmilzt sie bei 180° C.; vor dieser Temperatur, bei etwa 140° C., erleidet sie die erwähnte Zersetzung, verliert ein halbes Atom Wasser und liesert eine Säure, die nur ein halbes Atom Wasser enthält und in schönen Nadeln krystallisirt ist. Ihr Siedpunkt liegt bei 235° C.

I. 0,4 krystallis. Säure gab. 0,198 Wass. u. 0,595 Kohlens. II. 0,4 - - 0,187 - - 0,597 - Diefs giebt:

•	I.	II.	Rechnung.		٠,-
Kohlenstoff	41,15	41,29	41,1	$^{\prime}\mathbf{C_{4}}$	9
Wasserstoff	5,49	5,18	<b>5,0</b>	H.	
Sauerstoff	53,36	53,53	<b>53,9</b> .	0,	

Die krystallisirte Säure besteht also aus der wasserfreien und einem Atom Wasser = C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> O.

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Nämlich C=76,437. Hr. D'Arcet nimmt es mit Hrn. Dumas immer nur halb so grofs.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Bernsteinsaures Silber, erhalten durch Eingiesung von neutralem salpetersauren Silber in gleichfalls neutrales und wie die Silberlösung bis 60° C. erwärmtes bernsteinsaures Ammoniak, und getrocknet bei 120° C. im Vacuo, wurde durch Glühen zersetzt. 0,816 gaben 0,529 metallisches Silber. Darnach ist die Zusammensetzung:

· · · · · · · · · · · · ·	Gefunden.	Berechnet.	Atomgewicht
Bernsteinsäure	· <b>30,39</b>	30,31	631
Silberoxyd	69,61	69,69	1451,6
	100,00	100,00	2082,6.

Das Salz besteht also aus der wasserfreien Säure und Silberoxyd  $= C_4 H_4 O_3 + AgO$ .

### Sublimirte Säure.

Diese Säure, welche sich erwähntermaßen bildet, wenn die gewöhnliche Säure längere Zeit in einer Temperatur von 130° bis 140° C. erhalten wird, stellt volkkommen weiße, zarte, seidenartige Nadeln dar. Sie scheint in Wasser und Alkohol weniger löslich zu seyn, als die gewöhnliche Säure, schmilzt bei 160° C., sublimirt bei 140° C. und siedet erst bei 242° C. Sie enthält nur halb so viel Wasser als die gewöhnliche, und daher sieht man, so wie sie sich im Halse der Retorte anlegt, langsam Wasserdampf entweichen. Was am Boden der Retorte zurückbleibt, ist wasserhaltige Säure.

I. 0,381 sublimirt. Säure gab. 0,167 Wass. u. 0,607 Kohlens.

II. 0,141 - - 0.062 - 0.225

Darnach besteht sie aus:

	<b>I.</b> ,	II.	Berechnet.	•
Kohlenstoff	44,08	44,15	44,5	$\mathbf{C}_{ullet}$
Wasserstoff	4,86	4,80	4,5	H,
Sauerstoff	51,06	51,05	51,0	O <sub>3</sub>

Wahrscheinlich ist es diese Säure, welche von den HH. Liebig und Wöhler zerlegt wurde.

# Das Silbersalz dieser Säure, erhalten aus ihrem neutralen Ammoniaksalz durch Fällung mit Silberlösung gab:

	Gefunden.	Berechnet,	Atomgewic
Säure	30,70	30,31	631
Silberoxyd	69,30	69,69	1451.

Es entspricht also der Formel C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>+AgO, und enthält mithin wasserfreie Bernsteinsäure.

### Wasserfreie Bernsteinsäure.

Wird erhalten, wenn die gewöhnliche krystallisirte Säure ein oder zwei Mal mit trockner, durch Verbrennung von Phosphor unter einer Glocke mit trockner Luft dargestellter Phosphorsäure destillirt. Man bringt dabei die Phosphorsäure rasch zu der in der Retorte befindlichen Bernsteinsäure, am besten, nachdem diese zuvor geschmolzen ist, wodurch man die Berührungspunkte vermehrt und eine geringere Menge Säure zersetzt. Ist das Gemenge zu Stande gekommen, destillirt man langsam. wobei man dann eine krystallinische vollkommen weiße Masse von reiner und ganz wasserfreier Säure erhält. Sie schmilzt bei 145° C., siedet bei 250° C. und zieht an der Luft das verlorene Wasser nur sehr langsam an, wenigstens innerhalb fünf bis sechs Tagen nicht merklich. Sie ist in Wasser weniger löslich, in Alkohol und Aether aber stärker löslich als die gewöhnliche Säure.

I. 0,38 wasserfr. Säure gab. 0,148 Wass. u. 0,658 Kohlens.

II. 0,35		-	<b>-</b>	0,128	-	- 0,609	-
III. 0,36	-	-		0,124	- 1	- 0,624	-

Daraus folgt:

,	ı.	11.	III.	Berechnet	•
Kohlenwasserstoff	47,91	48,14	47,96	48,49	$\mathbf{C}_{\blacktriangle}$
Wasserstoff	4,32	4,05	3,82	3,96	H <sub>4</sub>
Sauerstoff	47,77	47,81	48,22	47,55	O <sub>3</sub>

Man kann auch, wie vorhin erwähnt, die Bernsteinsäure vollkommen wasserfrei erhalten, wenn man sie oftmals, z. B. sechs Mal, für sich destillirt, und sie dabei rasch siedet und jedesmal das in die Vorlage übergegangene Wasser absorbirt; die unter III analysirte Säure war auf diese Weise dargestellt.

In Wasser gelöst und daraus krystallisirt, stellt sie wieder die gewöhnliche wasserbaltige Säure dar. Auch ihr Silbersalz hat genau die Zusammensetzung

 $C_4H_4O_5+AgO_7$ 

d. h. die des Salzes, welches aus der einen oder andern der beiden wasserhaltigen Säuren dargestellt worden ist.

## Bernsteinäther.

Destillirt man 10 Th. Bernsteinsäure mit 20 Th. Alkohol und 5 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und cohobirt die übergegangene Flüssigkeit vier bis fünf Mal, so bekommt man zuletzt in der Retorte eine gelbliche ölige Flüssigkeit, bestehend aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Chlorwasserstoffsäure und Bernsteinäther. Fügt man zu dieser Wasser hinzu, so scheiden sich Tröpfchen einer öligen Flüssigkeit aus, die bald zu Boden sinken: diese sind Bernsteinäther, aber unreiner. Um ihn ganz rein zu bekommen, muss man ihn mehrmals mit kaltem Wasser waschen, dann erhitzen, bis sein Siedpunkt constant ist, und endlich über Bleioxyd abziehen, erhält man eine klare farblose Flüssigkeit, die scharf und brennend schmeckt, dem Benzoeäther ähnlich riecht, mit gelber Flamme brennt, sich fettig anfühlt, bei 214° C. siedet und das specifische Gewicht 1,036 besitzt. lysirt gab er folgende Resultate:

I, 0,301 Aether 0,231 Wasser und 0,606 Kohlensäure II. 0,458 - 0,335 - - 0,909 - - Also:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	55,70	54,92	55,66	$\mathbf{C}_{\mathbf{a}}$
Wasserstoff	8,51	8,11	7,95	H.,
Sauerstoff	35.79	36.97	36.39	0.

Der Bernsteinäther kann also, gemäß dem von HH. Dumas und Boullay in ihrer Arheit über die-Aetherarten aufgestellten Gesetz 1) als bernsteinsaurer Kohlenwasserstoff mit einem Atom Wasser, oder vielmehr als bernsteinsaurer Aether angesehen werden, denn

$$\begin{array}{ccc}
C_4 H_4 O_3 + C_4 H_6 + H_2 O \\
C_4 H_4 O_3 + C_4 H_{10} O
\end{array} = C_6 H_{14} O_4.$$

Behandelt man diesen Aether mit Kali, so bildet sich Alkohol, indem entweder der abgeschiedene Aether ein Atom Wasser oder der Doppelkohlenwasserstoff zwei Atome Wasser aufnimmt, während die Bernsteinsäure sich mit dem Kali verbindet.

Durch trocknes Chlor wird der Bernsteinäther zersetzt, im gewöhnlichen Tageslicht langsam, im Sonnenschein aber augenblicklich; das Chlor verschwindet und wird durch Chlorwasserstoff ersetzt, und bald lagert sich, gemengt mit einer gelblichen klebrigen Masse, eine Menge kleiner Krystalle ab, die nichts anderes als Bernsteinsäure sind. Die Schwierigkeit, diese Körper in hinreichender Menge zu erhalten und scharf zu trennen, hinderte an einer genauen Untersuchung.

Gasförmiges Ammoniak ist ohne Einwirkung auf den Bernsteinäther, aber flüssiges zersetzt ihn, und nach einigen Stunden scheidet sich eine weiße krystallinische Substanz ab, die viele Aehnlichkeit mit dem Oxamethane (Ann. Bd. XXXI S. 650) zu haben scheint.

Die *Dichte des Bernsteinätherdampfs* wurde bei 0° und 0°,76 gleich 6,22 gefunden, also fast genau halb so groß als die Formel.

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Annal. Bd. XII S. 430.

#### Succinamid.

Läst man trocknes Ammoniakgas auf wasserfreie Bernsteinsäure einwirken, so entsteht, unter Wasserbildung und einer sehr starken Temperaturerhöhung, ein weiser Körper, der schmelzbarer und stüchtiger als die Bernsteinsäure ist, und beim Erkalten sehr leicht in regelmäsigen Rhomben krystallisirt. Dies ist ein Amid der Bernsteinsäure. Es löst sich stark in Wasser, etwas in Alkohol und wenig in Aether; aus allen diesen Lösemitteln krystallisirt es sehr leicht und in vollkommen regelmäsigen Formen. Mit Kali behandelt, entwickelt es nur bei erhöhter Temperatur Ammoniak.

I. 0,37 Grm. sublimirten Succinamids gaben 0,172 Grm. Wasser und 0,651 Grm. Kohlensäure. — 0,305 Grm. gaben 37,96 (Kubikcentim.) Stickgas bei 0° und 0.76.

II. 0,3 Grm. desselben Succinamids gaben 0,161 Wasser und 0,530 Grm. Kohlensäure. — 0,28 Grm. gaben 33,01 (C.C.) Stickgas bei 0° und 0,76.

Hieraus hat man:

-	<b>I.</b> '	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	48,68	48,88.	48,9	$\mathbf{C}_{\bullet}$
Wasserstoff	5,16	5,95	5,0	H
Stickstoff	15,76	14,82	14,0	N
Sauerstoff	30,40	30,35	32,1	$O_2$

Das Ammoniak verliert also bei Bildung dieses Amids zwei Atome Wasserstoff, die sich mit einem Atome Sauerstoff der Bernsteinsäure zu dem Wasser verbinden, welches man in Dampfgestalt entweichen sieht <sup>1</sup>).

Krystallisirtes Succinamid erhält man in schönen rhomboedrischen Krystallen, wenn man das sublimirte in Wasser löst und die Lösung freiwillig abdampfen läst. Diese Krystalle, zwischen Papier getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Resultate:

1) Das Succinamid wäre also NH<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O. P.

I. 0,3 Grm. Substanz gaben 0,157 Grm. Wasser und 0,451 Kohlensäure. — 0,27 Grm. Substanz gaben 27,4 Stickgas bei 0° und 0,76.

II. 0,27 Grm. Substanz gaben 0,153 Grm. Wasser und 0,426 Grm. Kohlensäure. — 0,302 Grm. Substanz gaben 30,06 Stickgas bei 0° und 0,76.

Daraus hat man:

	1.	ıı.	Berechnet.	
Kohlenstoff	41,59	43,65	41,5	$\mathbf{C}_{\bullet}$
Wasserstoff	5,80	6,29	5,8	Η,
Stickgas	12,84	12,63	11,9	N
Sauerstoff	39,77	37,43	40,8	$0_{3}$

Das wasserfreie Succinamid nimmt also beim Krystallisiren aus Wasser ein Atom dieser Flüssigkeit auf, und kann mithin betrachtet werden als wasserfreies saures bernsteinsaures Ammoniak = NH<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>.H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

#### Destillation des bernsteinsauren Kalks.

Erhitzt man recht trocknen bernsteinsauren Kalk oder ein inniges Gemenge von Bernsteinsäure und Kalk, in dem Verhältnis wo es das neutrale Salz constituiren würde, so bekommt man bei der Destillation ein dunkelbraunes sehr empyreumatisch riechendes Oel, und wenn man dieses mehrmals bei 120° C. rectificirt, erhält man in der Vorlage eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit, die den unangenehmen Geruch des rohen Destillats größtentheils verloren hat. Die Menge dieses Körpers, den ich Succinon nenne, ist sehr gering; von 500 Th. bernsteinsauren Kalks erhält man nur 1 Th. vollkommen reinen und farblosen Succinons.

I. 0,376 Succinon gab. 0,277 Wasser u. 1,084 Kohlens. II. 0,192 - - 0,165 - - 0,558 -

Daraus hat man:

	1.	11.,	Berechnet.	
Kohlenstoff	79,31	80,41	80,0	C.,
Wasserstoff	· 8,27	9,53	9,9	Has
Sauerstoff	12,42	10,06	10,1	0,

Ungeachtet aller Bemühungen gelang es nicht, aus dem Succinon irgend einen anderen Körper abzuscheiden, allein dennoch scheint seine Zusammensetzung darauf hinzudeuten, dass es ein Gemenge sey; auch verdient die Formel kein großes Zutrauen.

Fügt man 11 Atome Kohlensäure zur obigen Formel für das Succinon, so bekommt man die Zusammensetzung der wasserfreien Bernsteinsäure

(C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>+C<sub>11</sub>O<sub>22</sub>=C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>24</sub>), ein Resultat, welches kein anderes Interesse hat, als daß es die Möglichkeit der Bildung des Succinons durch bekannte Reactionen darthut. Um die Anwendbarkeit dieser Formel einzusehen, muß gesagt werden, daß durch Zersetzung des größten Theils der Säure viel Kalk frei wird.

VIII. Ueber den Holzgeist und die verschiedenen ätherartigen Verbindungen desselben; son HH. J. Dumas und E. Péligot.

(Ann. de chim, et de phys. T. LVIII p. 5. Frei und abgekürzt.)

Die zahlreichen und merkwürdigen Producte der Destillation des Holzes sind in neuerer Zeit von mehren Chemikern sorgfältig untersucht worden; dennoch wollen wir die Aufmerksamkeit nochmals auf eine dieser Substanzen hinlenken, nämlich auf den Holzäther oder Holzgeist, da wir an diesem alle Eigenschaften eines wahren Alkohols, der mit dem gewöhnlichen isomer ist, aufgefunden haben.

Der Holzgeist findet sich in der wäßrigen Flüssigkeit von der Destillation des Holzes aufgelöst. Um ihn daraus abzuscheiden, destillirt man von dieser durch Abgießen vom Theere möglichst befreiten Flüssigkeit ein Zehntel ab, und rectificirt das zuerst Uebergegangene mehrmals, ganz wie es beim Branntwein geschieht. Rectificationen zu beschleunigen, kann man etwas Aetzkalk in die Blase thun. Das rohe Product, wie man es in den Holzessigfabriken bekommen kann, enthält flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine sehr leicht an der Luft braun werdende Substanz. Allé diese Substanzen verschwinden aber bei zweckmässigen Rectificationen über Aetzkalk, ohne dass dabei der Holzgeist zersetzt wird. Man erstaunt dabei über die große Menge von Ammoniak, welche sich beim Zusatz des Kalkes entwickelt.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich nicht mehr färbt an der Luft, sich mit Wasser in allen Verbältnissen ohne Trübung mischt, in salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag bewirkt, und ohne Wirkung auf die Reagenzpapiere ist. Dann kann er nur noch Wasser enthalten, von welchem er mittelst Aetzkalks befreit werden kann, und zwar, wegen seines niedrigen Siedpunkts, schon im Wasserbade.

Um diese allgemeinen Angaben zu vervollständigen, wollen wir die Darstellung einer Portion Holzgeist beschreiben, welche uns Hr. Lemire erlaubt hat in seiner Fabrik zu Choicy-le-Roi auszuführen.

Von 400 Litern wohl abgegossener roher Säure wurden ungefähr 30 Liter über freiem Feuer abgezogen. Die Flüssigkeit war sehr sauer, gelblich, etwas trübe, aber ohne freies Oel, und zeigte 0° am Aräometer. Nach Vermischung mit gelöschtem Kalk, wobei viel Ammoniak entwich, wurde sie im Wasserbade destillirt und das erhaltene Destillat noch einmal so behandelt. Nun siedete die Flüssigkeit bei 90° C. und brannte wie schwacher

Alkohol; nach einigen Tagen liess sie einen rothbraunen Staub fallen, der abgesondert wurde. Da die Flüssigkeit viel freies Ammoniak enthielt, wurde sie mit Schweselsäure gesättigt, wobei sich sogleich Theer absetzte; dann wurde sie abermals im Wasserbade abgezogen und die beiden ersten Liter, jedes für sich, ausgesangen. Das erste Destillat siedete bei 70° C., das zweite bei 80° C., beide waren durch Wasser getrübt. Zwei Rectificationen über ein gleiches Gewicht gepülverten Aetzkalks lieferten dann den Holzgeist rein.

Nach dieser Erfahrung glauben wir, dass die wäsrigen Producte der Destillation des Holzes ungefähr ein Procent Holzgeist enthalten, denn bei einem Versuch, bei welchem viele Verlüste stattfanden, bekamen wir ein halbes Procent. Der wahre Gehalt kann indess nur auf ähnlichem Wege ermittelt werden, wie man den Wein auf seinem Alkoholgehalt zu prüfen pflegt, und ohne Zweifel ist derselbe nach den Umständen bei der Destillation verschieden. Offenbar würde der Destillationsapparat des Hrn. Cellier-Blumenthal mit Vortheil zur Rectification des Holzgeistes angewandt werden können, und die verschiedenen, so eben beschriebenen Verfahrungsarten überslüssig machen. In Ermanglung eines solchen Apparats kann man sich indess immer nach der obigen oder einer ähnlichen Methode mit einer gewöhnlichen Destillirblase einen reinen Holzgeist verschaffen. Die Zeit wird lehren, ob der Holzgeist in Frankreich noch zu einem Handelsartikel werde, und ob es der Mühe lohne, zu seiner Rectification, wie zu der Destillation des Weins. · besondere Apparate anzuschaffen 1).

Durch wohl tiberlegte Verfahrunsarten ist es einem unserer geschicktesten Fabrikanten, dem Hrn. Mollerat, gelungen, den Holzgeist rein und fast wasserfrei darzu-

<sup>1)</sup> In England ist der Holzgeist bereits ein Handelsartikel; er wird dort, wo der Alkohol fast zehn Mal so hoch im Preise steht, wie bei uns, als Brennmaterial benutzt.

P.

stellen. Seiner Gefälligkeit verdanke ich das Material zu unseren Untersuchungen, die wir, wegen ibrer grofsen Ausdehnung, in mehre Abhandlungen bringen werden; die gegenwärtige beabsichtigt, die den wohlbekannten Verbindungen des gewöhnlichen Alkohols ähnlichen Körper kennen zu lehren, und so die wahre Theorie des Holzgeistes festzustellen.

### Methylen.

Wir geben den Namen Methylen (µe3v Wein und van Holz) einem Radical, welches man nothwendig annehmen muss, wenn man die folgenden Verbindungen auf eine gemeinschaftliche Theorie zurückführen will. Diess Radical ist ein Kohlenwasserstoff von nachstehender Zusammensetzung:

2	Αt.	Kohle	153,05	oder	85,95 .		1)
4	•	Wasserstoff	25,00	-	14,05		•
1	-	Methylen	178,66		100,00.		

Das Methylen, das ölbildende Gas und das Faraday'sche Hydrogencarburet sind also drei isomere Körper, von denen jeder doppelt so viel Atome enthält als der nächstfolgende; der erste ist C<sub>1</sub>H, der zweite CH<sub>2</sub> und der dritte C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (<sup>2</sup>).

- Nach Hrn. Dumas, der das Kohlenstoffatom bekanntlich halb so groß annimmt als Hr. Berzelius, ist das Methylen eine Verbindung von gleichen Atomon oder Volumen seiner Bestandtheile. VVir haben indeß, wie durchweg in den Annalen, mit Berzelius, C=76,52 angenommen und dernach alle Remitate abgeändert, damit diese Untersuchung directer vergleichbar sey mit denen anderer Chemiker. P.
- 2) D. h. so viel Atome oder Volume Kohlenstoff und Wasserstoff sind respective in Einem Volum der genannten drei Verbindungen enthalten. Dem gemäß verhält sich die Dichtigkeit des Methylens, des ölbildenden Gases und des Faraday'schen Hydro-

Es ist uns nicht gelungen das Methylen aus seinen Verbindungen abzuscheiden, wiewohl wir über die Zersetzung des Chlorwasserstoff-Methylens durch Feuer einige Versuche angestellt haben. Leicht ersichtlich ist indes, dass mehre Chemiker, welche die bei der Zersetzung organischer Substanzen gebildeten Gase untersuchten, dasselbe wahrgenommen haben.

### Methýlen-Bihydrat oder Holzgeist.

Rein ist der Holzgeist eine sehr dünnflüssige und farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, zugleich alkoholischem und aromatischem, dem Essigäther ähnlichem Geruch. Er brennt mit einer Flamme, ganz der des Alkohols ähnlich.

Er hat bei 20° C. die Dichte 0,798, siedet unter 0<sup>m</sup>,761 Druck bei 66°,5 C., und sein Dampf besitzt bei 14° C. die Spannkraft 0<sup>m</sup>,083.

Beinahe rein, ist er sehr schwierig zu destilliren, selbst im Wasserbade, weil er fortwährend aufstöfst, sowohl wenn er für sich, als auch wenn er mit Aetzkalk gemengt in der Retorte ist. Wenn der Holzgeist sich also der Reinheit nähert, sind die Rectificationen fast unausführbar, sobald man nicht 20 bis 30 Grammen Quecksilber in die Retorte thut; dadurch wird die Wärme regelmäßig vertheilt, das Aufstoßen vermieden, das Sieden gleichförmig und die Destillation leicht.

Die Dichte des Dampfs wurde sorgfältig im Wasserbade bestimmt, und zwar = 1,12 gefunden, nach folgenden Resultaten:

Gewichtsüberschuss des luftleeren Ballons über den dampfvollen = 05,069. — Rauminhalt des Ballons = 484 C.C. — Luftrückstand = 0. — Temperatur der Luft

gencarburets respective wie 1, 2, 4. Die Dichtigkeit des ersteren ist nämlich 0,4902, die des zweiten 0,9804 und die des dritten 1,9608.

=21° C. — Temp. des Damps =100° C. — Barometer =0<sup>m</sup>,76.

Gewicht eines Liters Dampf =15,456 Dichte des Dampfs =1,120.

Die Zusammensetzung des Holzgeistes wurde nach den bekannten Methoden ermittelt, zunächst bei einem für rein gehaltenen Product, dessen spec. Gewicht 0,798 war. Zur größeren Sicherheit wurde die Analyse mit einem Holzgeist wiederholt, der über frisch geglühten Aetzkalk rectificirt und darauf nochmals mit Quecksilber in der Retorte destillirt worden war, wobei ein Thermometer von Anfang bis zu Ende, ohne alle Schwankungen, 66°,5 C. zeigte. Die Resultate der Analysen waren:

I. 0,43 Holzgeist gab. 0,487 Wasser u. 0,587 Kohlensäure II. 0,527 - - 0,585 - - 0,719 - -

Daraus hat man:

	· <b>I.</b>	IT.	Berechnet.	
Kohlenstoff.	37,7	37,7	37,97	$C_2 = 153,05$
Wasserstoff	12,5	12,3	12,40	$H_8 = 50,00$
Sauerstoff	49,8	50,0	49,63	$O_2 = 200,00$
	100,0	100,0	100,00	403,05

Mit dieser Formel stimmt die Dichtigkeit des Dampfes überein. Denn:

2 Vol. Kohlendampf 1,6864 8 - Wasserstoff 0,5504 2 - Sauerstoff 2,2052	05	ξ.
2 Vol. Kohlendampf 1,6864	•	٠
	,	

Jedes Volum des Holzgeistdampfes enthält also 0,5 Vol. Kohlendampf, 2 Vol. Wasserstoff- und 0,5 Vol. Sauerstoffgas. Und sieht man den Holzgeist als ein Bihydrat des Methylens an, so sind in Einem Volum seines Dampfs enthalten 1 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Methylen, verdichtet zu einem Volum, oder:

1 At. Methylen	178,05	44,17
2 - Wasser	225,00	55,83
·,	403,05	100,00.

Der Holzgeist hält sich an der Luft, z. B. in einer schlecht verpfropften Flasche unverändert; allein wenn man ihn in Dampfgestalt mit Luft und Platinschwarz in Berührung bringt, so erzeugt er unter starker Erhitzung Ameisensäure, während der Alkohol unter gleichen Umständen Essigsäure giebt.

Um diesen Versuch mit Leichtigkeit zu machen, bringe man auf einen großen, mit destillirtem Wasser übergossenen Teller 15 bis 20 Grammen Platinschwarz, in mehrere Schälchen vertheilt, stelle daneben ein Setzglas mit Holzgeist und überdecke das Ganze mit einen oben offenen Glocke. In dem Maaße wie sich Dampf aus dem Holzgeist erhebt, und, mit Luft gemengt, an das Platinschwarz tritt, sieht man an den Wänden der Glocke eine Flüssigkeit sich verdichten und auf den Teller herabrieseln, woselbst das Wasser eine saure Reaction bekommt. Der Holzgeist widersteht dieser Oxydation weit stärker als der Alkohol; erneut man ihn indes nach Erfordernis, so wird das Wasser in einigen Tagen so sauer, das man darin leicht die Gegenwart der Ameisensäure nachweisen kann.

Bekanntlich verwandelt sich der Alkohol unter diesen Umständen in Essigsäure, indem sich, auf Kosten seines Wasserstoffs und einer diesem entsprechenden Menge absorbirten Sauerstoffs, Wasser bildet. Eben so verhält es sich mit dem Holzgeist. Er verliert allen seinen Wasserstoff 1), und nimmt dafür so viel Sauerstoff auf, daß das Methylen-Bihydrat in wasserhaltige Ameisensäure verwandelt wird, entsprechend der Formel:

 $C_2 H_4$ ,  $H_4 O_2 + O_4 = C_2 H_2 O_3$ ,  $H_2 O_4 + H_4 O_2$ .

Der Holzgeist verliert/mithin 4 Volume Wasser und 1) D. h. alle den VVasserstoff, der im Hydratwasser des Methygewinnt 2 Vol. Sauerstoff, übereinstimmend mit der neuerlich durch Einen von uns aufgestellten Substitutionstheorie 1).

Wenn man den Holzgeist, statt ihn der langsamen Wirkung von Luft und Platinschwarz auszusetzen, tropfenweise auf letzteres schüttet, so wird dieses sogleich glühend, wie mit Alkohol. In diesem Fall verbrennt der Holzgeist und erzeugt viel Kohlensäure. Das Platinschwarz wirkt hier nur als entzündender Körper, denn die Producte scheinen ganz dieselben zu seyn, welche der Holzgeist giebt, wenn man ihn durch irgend ein Mittel an der Luft entzündet <sup>2</sup>).

Chlor wirkt auf den Holzgeist weniger lebhaft wie auf den Alkohol. Schüttet man z. B. Holzgeist in eine Flasche mit trocknem Chlor, so entwickelt sich gar keine oder wenige Wärme, und die Einwirkung geht selbst im Sonnenlicht nur langsam vor sich. Dasselbe ist der Fall, wenn man Chlor im Schatten unter Erwärmung auf Holzgeist wirken lässt. Man mus ihn mehrmals in einem Strom von Chlor destilliren, ehe die Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufhört.

Aus der Einwirkung des Chlors entspringen zwei an Flüchtigkeit sehr verschiedene Flüssigkeiten. Die minder flüchtige verbindet sich mit Ammoniak zu einem krystallisirbaren Körper. Beide Flüssigkeiten, die viel Chlor

lens enthalten ist. Verständlicher sind die obigen Reactionen vielleicht folgendergestalt:

Alkohol. Essigsäurehydrat. 
$$C_4 H_8 + H_4 O_2 - H_4 + O_2 = C_4 H_6 O_3 + H_2 O$$
Holzgeist. Ameisensäurehydrat.  $C_2 H_4 + H_4 O_2 - H_4 + O_2 = C_2 H_2 O_3 + H_2 O$ .

P.

<sup>1)</sup> Annal. Bd. XXXI S. 667.

Schweseläther giebt unter denselben Umständen bekanntlich Lampensäure, d. h. ein Gemenge von Essig - und Ameisensäure. S. Connell, in dies. Ann. Bd. XXXI S, 173.

enthalten, haben wir zerlegt, doch der Wunsch, sie mit den entsprechenden und noch nicht analysirten Verbindungen des Alkohols zu vergleichen, hat uns bestimmt, ihre Beschreibung der späteren Abhandlung vorzubehalten.

Die Analogie zwischen dem Holzgeist und dem Alkohol hat uns veranlasst die Wirkung des Chlorkalks auf ersteren Körper zu untersuchen; sie ist sehr schaff und erzeugt nur das durch einen von uns neuerlich untersuchte Product 1). Destillirt man nämlich Chlorkalk mit Holzgeist, so bekommt man gewöhnliches Chloroform. Der Versuch ist eben so leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löst ein Pfund guten Chlorkalk in Watser, giesst die Flüssigkeit sorgfältig ab und schüttet sie nebst einer Unze Holzgeist in eine Retorte. hitzung erhält man in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit, die unreines Chloroform ist. Dieses trennt man voin darüber schwimmenden Wasser, schüttelt es darauf einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure und rectificit es alsdann über fein gepülverten Aetzbaryt.

So bereitet gab das Chloroform des Holzgeistes bei der Analyse dieselben Resultate wie das Chloroform des Alkohols oder Acetons (Essiggeistes). 0,531 desselben gaben nämlich 0,046 Wasser und 0,194 Kohlensäure, d. h. in 100:

Kohlenstoff	10,1	C,
Wasserstoff	0,9	H,
Chlor	89.0	· Cl.

was mit der durch Einen von uns neuerlich bekannt gemachten Analyse des Chloroforms übereinstimmt.

Die Säuren üben auf den Holzgeist eine ganz eigenthümliche Wirkung aus; wir wollen sie weiterhin näher betrachten, und hier nur bemerken, dass die oxydirenden Säuren, wie die Salpetersäure, auf den Holzgeist im Vergleich mit dem Alkohol nur schwach einwirken.

<sup>1)</sup> Ann. Bd. XXXI S. 652.

Ein Gemenge von käuslicher Salpetersäure und Holzgeist kann man destilliren, ohne dass eher als höchstens zu Ende der Destillation eine Wirkung eintritt. Concentrirte Salpetersäure wirkt aber in der Wärme ziemlich lebhast auf ihn; es bilden sich salpetrige Dämpse in großer Menge, Ameisensäure und zuweilen salpetersautes Methylen.

Kali und Natron lösen sich in Holzgeist, und die Lösungen färben sich an der Luft, und verhalten sich wie die analogen Lösungen mit Alkohol.

Wasserfreier Baryt wirkt eigenthümlich auf den Holzgeist. Wenn dieser sehr rein ist, erhitzt er sich mit dem Baryt, löst ihn und verbindet sich mit ihm. Um diese Verbindung rein zu erhalten, muß man gepülverten Baryt zu absolutem Holzgeist thun, die Lösung filtriren und im Vacuo abdampfen. Es bleibt dann ein krystallinisches Product, bestehend aus:

#### Beobachtet. Berechnet.

Baryt •	70,5	70,4	1  At. = 957
Holzgeist	29,5	29,6	1 At. $=403$ .

Destillirt man diese Verbindung, so giebt sie erst, ohne ihr Ansehen zu ändern, eine dem Holzgeist andloge Flüssigkeit, dann, nachdem sie geschmolzen ist, ein Aliges Product, das sich etwas schwärzt. Kohlensaurer Barryt bleibt zurück.

Sättigt man Holzgeist in der Wärme mit wasserfreiem Baryt, so scheidet die Verbindung sich beim Erkalten in seidenartigen Nadeln ab, die an der Luft sehr schnell braun werden.

Setzt man Schweselkollenstoff zu einer Lösung von Kali in Holzgeist, so bildet sich ein Product ähnlich dem, welches Hr. Zeise unter dem Namen xanthogensaures Kali beschrieben hat; da indess dieses Salz noch wenig bekannt ist, so haben wir die Untersuchung des obigent Products auf spätere Zeit verschoben 1).

<sup>1)</sup> Hrn. Zeise's ausführliche Untersuchung über die Xanthogen-Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Der Holzgeist wirkt als Lösemittel auf die Salze fast wie Alkohol. Er fällt die schweselsauren Salze aus ihren wässigen Lösungen und löst das Chlorcalcium reichlich, mit ihm eine krystallisirbare Verbindung eingehend.

Wendet man Holzgeist statt des Alkohols zur Darstellung von knallsaurem Silber an, so bekommt man einen weißen Niederschlag, der eine nähere Untersuchung verdient, und der sich ohne irgend eine lebhaste Reaction erzeugt.

Der Holzgeist löst die Harze vollkommen, und da er flüchtiger ist als der Alkohol, so kann er sehr gut zur Bereitung von Firnissen angewandt werden. Körper, die ein sehr wasserstoffreiches Lösemittel erfordern, löst er weniger als der Alkohol, dagegen löst er die sauerstoffreichen Körper leichter. Sicher kann der Holzgeist mit Vortheil zur Analyse organischer Körper angewandt werden.

## Einfaches Methylenhydrat.

Destillirt man 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schweselsäure, so erhält man Erscheinungen, ganz ähnlich denen bei der Destillation eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Schweselsäure. Das Gemenge wird etwas braun und zuletzt schwarz, ohne sich aber so leicht aufzublähen wie das mit Alkohol. Von Ansang bis zu Ende entwickelt sich viel Gas, worin Kohlensäure und schweslige Säure leicht zu entdecken sind. Um diese Säure abzuscheiden muss man das Gas 24 Stunden lang mit Aetzkalistücken stehen lassen. Es bleibt dann ein Gas zurück, das nicht sauer ist, sich ganz in Wasser löst, einen ätherartigen Geruch besitzt und mit einer Flamme ähnlich der des Alkohols verbrennt. Diess Gas, welches wir Methylenhydrat nennen wollen, verhält sich zum Holzgeist wie der gewöhnliche Aether zum Alkohol, d. h.

säure (Annal. Bd. XXXV S. 487) konnte Hrn. Dumas noch nicht bekannt seyn.

es ist Methylenhydrat, welches die Hälfte seines Wassers verloren hat, gleich wie der Alkohol weniger die Hälfte seines Wassers Aether bildet.

Die Analyse dieses Gases wurde im Quecksilbet-Eudiometer bewerkstelligt. Aus jedem Volum verbrannten Gases entstanden zwei Volume Kohlensäure, und zugleich verschwanden drei Volume Sauerstoffgas. Mithin verhält sich das Methylenhydrat wie unter gleichen Umständen der gewöhnliche Doppelkohlenwasserstoff. Die Resultate zweier Analysen waren:

	Ma	alse.
Methylenhydrat	23	21,5
Sauerstoff	97	85,0
Rückstand nach der Verpuffung	73	63,0
Rückstand nach Behandlung mit Kali	26	19,0
Daraus: Kohlensäure	`47	44,0
- Wasserstoff	48	44.0

Jedes Volum Methylenhydrat enthält also ein Volum Kohle und zwei Volume Wasserstoff, und es bleibt nur noch übrig das darin enthaltene Wasser zu bestimmen. Dies ist nun durch Bestimmung der Dichte des Gases geschehen.

Hiebei gewahrte man, dass sich bei der Bereitung dieses Gases zu einer gewissen Zeit ölige Tropsen bildeten, deren Gegenwart den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch erklärten, den das Gas zuweilen besass. Durch die spätere Entdeckung eines öligen schweselsäurebaltigen Aethers erklärte sich dieser Umstand, so wie auch die bisweilen zu groß gefundene Dickte des Gases, weshalb es auch nöthig war, jede einzelne Röhre voll Gas für sich zu lassen und die nicht rein ätherisch niechenden zu verwersen.

Bei drei Versuchen wurden solgende Zahlen er-

Gewicht der Kugél	'. <b>I.</b>	II.	III,
luftleer	. A.	· , A.	<b>A</b> .
voll trockner Luft	A+1,040	A+1,040	A+1,039
voll Aethergas	A+1,703	A+1,682	A+1,682
Dichte	1,637	1,617	1,617

Die sehr geringe Absorption des Gases durch den Kitt des Ballons wurde nicht in Rechnung gezogen, sondern bloß durch rasches Wägen möglichst verringert. Sie mußte übrigens die Dichte des Gases verringern.

Kurz wiederholt enthält also, nach der eudiometrischen Analyse, jedes Volum Methylenhydrat:

1	Vol.	Kohlendampf	. 0,8432
2	-	Wasserstoff	0,1376
			0,9808.

Zieht man diese Zahl von der Dichte des Gases ab, bleibt das Gewicht des in diesem enthaltenen Wassers:

1 Vol. Met	1,6170		
Kohlenstoff	und	Wasserstoff	<b>-0,9808</b>
Wasser	,		0,6362.

Da aber ein Volum Wasserdampf 0,620 wiegt, so erhellt, dass das Methylenhydrat besteht aus:

1 Vol	. Kohlenstoff	0,8432
2 -	Wasserstoff	0,1376
1	<b>W</b> asserdampf	0,6200
•		1,6008.

Die Abweichung der beobachteten Dichte von dieser Bestimmung kann ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt werden.

Das Methylenhydrat bietet eins der sonderbarsten Beispiele von Isomerie dar, denn es besitzt genau die Zusammensetzung des Alkohols und in Dampfgestalt auch genau die Dichte des Aetherdampfs. Die Anzahl und die Verdichtung der Atome sind in beiden Körpern gleich,

und es mus also die Anordnung dieser Atome nicht die nämliche seyn, da man in ihren Eigenschaften eine so große Verschiedenheit wahrnimmt. Die von uns angenommene Theorie erklärt diese Verschiedenheit vollkom-Jeder dieser Körper enthält nämlich ein Volum Wasserdampf, aber Wasserstoff und Kohlenstoff, welche im gewöhnlichen Alkohol ein einziges Volum Doppelkohlenwasserstoff bilden, stellen in diesem neuen Gase zwei Volume eines anderen Kohlenwasserstoffs, nämlich zwei Volume Methylen dar. Alkohol und Methylenhydrat, die beide leicht in Menge und rein zu erhalten sind, bieten den Physikern eine glückliche Gelegenheit dar, zwei! Körper von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften vergleichend in ihrem Verhalten zum Licht und zur Wärme zu untersuchen.

Aus obigem Gesichtspunkt betrachtet, besteht also das Methylenhydrat aus:

Jedes Volum dieses Gases enthält endlich 2 Vol. Methylen und 1 Vol. Wasser.

Das Methylenhydrat ist ein farbloses Gas, von ätherischem Geruch und mit blasser Flamme wie Alkohol. brennend. Selbst bei — 16° C. wird es noch nicht flüssig. Wasser löst bei 18° C. das 37fache seines Volums, und erlangt dadurch einen ätherischen Geruch und pfefferartigen Geschmack. Alkohol und Holzgeist lösen es noch mehr. Auch Schwefelsäure löst es in großer Menge, giebt es aber bei Verdünnung mit Wasser wieder ab.

Wirkung der Wasserstoffsäure auf Holzgeist.

Sie erzeugt neue Verbindungen, die vollkommen dem Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoffather u. s. w. analog sind, und, unserer Ansicht gemäß, auf ein Volum im-

mer 1 Vel. Säure und 1 Vel. Methylen enthalten, so dass das Hydratwasser des Holzgeistes bei dieser Reaction abgeschieden wird.

### Chlorwasserstoffsaures Methylen.

Dasselbe entspricht dem Chlorwasserstoffäther, läßt sich aber nicht ganz auf dieselbe Weise bereiten. Am bequemsten erhält man es, wenn man ein Gemenge von 2 Th. Kochsalz, 1 Th. Holzgeist und 3 Th. concentriter Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirt; man erhält dadurch ein Gas, welches nichts anderes ist als reines chlorwasserstoffsaures Methylen, und das Wasser absorbirt die Dämpfe der verschiedenen zufälligen Producte, als da seyn können: Holzgeist, Methylenbydrat, schweflige Säure.

Das chlorwasserstoffsaure Methylen ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruch, das sich bei — 18° C. noch nicht condensiren lässt, wahrscheinlich aber bei niederer Temperatur slüssig wird. Es brennt mit weisser, grün umsäumter Flamme. Bei 16° C. und unter 0°,765 Druck löst Wasser das 2,8 sache seines Volums. Sowohl in Gasgestalt als in Lösung ist es vollkommen neutral, ohne Wirkung auf Lackmus und auf salpetersaures Silber, in beider Beziehung also ganz dem Chloräther analog.

Im Eudiometer mit einem Ueberschuss von Sauerstoff verpusst, wird es vollständig zersetzt, unter Bildung von Wasser, Kohlensäure, Chlorwasserstossäure, zu deren Condensation das gebildete Wasser hinreicht, und einigen Spuren von Chlor. Jedes Volum Chlorwasserstossf- Methylen verzehrt auderthalb Volume Sauerstossfund erzeugt ein Volum Kohlensäure. Die Resultate zweier Analysen waren:

Chlorwasserstoff-Methylen	19,5	24
Sauerstoff	72,0	88
Kohlensäure	20	24

Ueherschüssiger Sauerstoff 40 51 Verschwundener - 12 13.

Es ist, wie man sieht, etwas mehr Sauerstoff vor, schwunden als das Methylen erfordert haben würde; allein, wie schon bekannt, wird die Chlorwasserstoffsäure auch vom Sauerstoff angegriffen, und es entwickeln sich daher bei jeder Detonation einige Spuren von Chlor. Zieht man diese Fehlerquelle in Betracht, so muß es als gewiß erscheinen, dass in jedem Volum Chlorwasserstoff-Methylen entbalten sind 0,5 Vol. Kohlenstoff und 1 Vol. Wasserstoff.

Bestätigt wird diese Analyse durch die Dichtigkeit, welche = 1,731. Zieht man nämlich von dieser Dichte die eines halben Volums Kohlenstoff und eines ganzen Volums Wasserstoff ab (zusammen 0,4904), so bleibt 1,2406. Da nun die Dichte des Chlorwasserstoffsäuregases 1,2474 beträgt, so besteht offenbar das Chlorwasserstoff-Methylen aus 1 Vol. Methylen und 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure, verdichtet zu Einem Volum. Diess gieht:

 1 Vol. Methylen
 0,4904

 1 - Chlorwasserstoff
 1,2474

 1 Vol. Chlorwasserstoff-Methylen
 1,7378.

1 vol. Chlorwasserstott-Riethylen 1,7378.

Die Zusammensetzung dieses Körpers lässt sich also folgendermassen ausstellen:

2 At. Kohlenstoff 153,05 24,17 6 - VVasserstoff 37,50 5,92 42,65 69,91 633,20 100,00 1 100,00

Das Chlorwasserstoff-Methylen läst sich in der Rothglühhitze vollständig zersetzen. Dazu braucht man es nur, so wie es sich bisdet, in eine Wouls'sche Flasche zu leiten, um es zu waschen, dann durch eine Röhre mit Chlorcalcium, um es zu trocknen, und nun durch eine Porcellanröhre, die man erhitzt. Erst wenn diese roth glüht zerfällt es in Chlorwasserstoffsäure und ein kohlehaltiges Gas, während sich eine dünne Schicht Kohle
absetzt. Es würde sehr schwer seyn, das Verhältniss
der beiden gasigen Producte zu bestimmen, da bekanntlich in einem mit Korkstöpseln versehenen Apparate von
diesen ein so beträchtlicher und veränderlicher Antheil der
Chlorwasserstoffsäure absorbirt wird, dass alle Verhältnisse zerstört werden. Wenn man das Gas durch Wasser von der Chlorwasserstoffsäure befreit hat, bleibt zuweilen etwas Chlorwasserstoffmethylen zurück, das man
mit einer größeren Menge Wasser fortnehmen kann.
Man muß das Gas so lange waschen bis es, ohne Bildung von Chlorwasserstoffsäure, verbrennt.

Das so gereinigte kohlehaltige Gas brennt mit gelber Flamme, und giebt bei der Verbrennung, bei der es etwa 1,5 Vol. Sauerstoffgas absorbirt, ungefähr ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäure. Chlor wirkt im Schatten nicht auf dasselbe, verbindet sich aber mit ihm im Sonnenschein. Vielleicht kann man sieh auf diese Weise reines Methylen verschaffen, wenn man die richtige Temperatur trifft. Das von uns untersuchte Gas wich wenig vom Methylen ab, wiewohl sich in der Porcellanröhre Kohle abgesetzt hatte.

## Jodwasserstoffsaures Methylen.

Sehr leicht erhält man es durch Destillation von I Th. Phosphor, 8 Th. Jod und 12 oder 15 Th. Holzgeist. Man löst dazu das Jod in dem Holzgeist, bringt die Lösung in eine Retorte, und fügt nach und nach den Phosphor hinzu, von dem die ersten Stücken eine lebhafte Wirkung hervorrufen, begleitet von Wärmeentwicklung und Bildung von Jodwasserstoffsäure. Sobald das Aufwallen sich gelegt hat, fügt man den Rest des Phosphors hinzu, schüttelt und erhitzt darauf die Retorte bis zum gelinden Sieden, so lange noch eine ätherische Flüssigkeit übergeht.

Der Rückstand ist gans farblos und enthält phosphorige Säure, Phosphormethylensäure und Phosphor. Das Destillat dagegen besteht aus Holzgeist und Jodwasserstoff Methylen. Letzteres scheidet man durch Zusatz von Wasser ab, wodurch es sogleich niedergeschlagen wird. Sein Gewicht ist ungefähr gleich dem des angewandten Jods. Es ist indes noch nicht ganz rein, sondern muss mit Chlorcalcium und einem großen Ueberschus von Bleioxyd im Wasserbade destillirt werden.

Rein ist das Jodwasserstoff-Methylen farblos, hat bei 22° C. die Dichte 2,237 und siedet bei 40° oder 50° C. Es ist indess nicht sehr verbrennlich, brennt nur an die Flamme einer Lampe gehalten, und stösst dann sehr viel violette Dämpse aus.

Bei der Analyse, die nach den üblichen Methoden ohne Schwierigkeit bewerkstelligt wurde, gaben 0,905 desselben an Wasser 0,182 und an Kohlensäure 0,296, also in Hunderteln:

Kohlenstoff 9,0 Wasserstoff 2,2 Jod 88,8

genau entsprechend der Formel  $C_2$   $H_6$   $J_2$ , welche die Aethertheorie im Voraus anzeigte. Das jodwasserstoffsaure Methylen muß also in 100 bestehen aus:

Hiemit stimmt auch die Dichte des Dampss vom jodwasserstoffsauren Methylen. Der Versuch gab sie =4,883; nun aber ist:

> 1 Vol. Jodwasserstoffsäure 4,3920 1 - Methylen 0,4904 4,8824

mithin ist das Jodwasserstoff-Methylen gebildet aus ei-

nem Vol. Methylen und einem Volum Jodwasserstoffsäure, verdichtet zu einem einzigen Volum.

Bromwasserstoff-Methylen haben wir nicht dargestellt, dagegen, wie man weiterhin ersehen wird, Cyanwasserstoff- und Doppeltschwefelwasserstoff- Methylen.

Wirkung der Sauerstoffsäure auf den Holzgeist.

Sie giebt zu zweierlei Producten Anlass; die einen sind wahre Neutralsalze, den zusammengesetzten Aethern des Alkohols analog; die anderen dagegen wahre saure Salze, entsprechend der Weinschwefel- oder Weinphosphorsäure.

Die ersteren, vollkommen neutralen Producte, erhält man leichter als die entsprechenden des Alkohols; sie alle enthalten 1 At. Methylen, 1 At. Säure und 1 At. Wasser, und sind flüchtiger und stabiler als die entsprechenden Alkoholverbindungen.

Um eine richtige Theorie dieser Verbindungen aufzustellen, braucht man nur eine einzige im Detail zu untersuchen. Wir haben dazu eine ganz neue gewählt, das neutrale schweselsaure Methylen, welches, wenigstens in dem Zustande der Reinheit, in welchem wir es erhielten, nicht sein Analoges in der Reihe der Alkoholverbindungen hat.

### Schwefelsaures Methylen.

Bei Gelegenheit der Bereitung des Methylenhydrats haben wir gesagt, das sich während der Einwirkung der Schweselsäure auf den Holzgeist eine ölige Flüssigkeit bilde. Dieselbe erscheint auch bei der Destillation des schweselmethylensauren Baryts. Am einfachsten bekommt man sie aber, wenn man 1 Th. Holzgeist mit 8 oder 10 Th. concentrirter Schweselsäure destillirt. Sobald das Sieden beginnt, sieht man, gemischt mit einer methylenhaltigen Flüssigkeit, ein Oel übergehen, welches an Menge immer zunimmt und zuletzt so viel beträgt als der ange-

wandte Holzgeist. Die Mischung in der Retorte muss langsam aber unter fortwährendem Sieden destillirt werden. Bei dieser Vorsicht kann man das Feuer bis zu Ende der Destillation ohne Gefahr des Ausblähens unterhalten.

Die ölige Flüssigkeit, nachdem sie von der wästrigen oder methylenhaltigen durch Abgiessen getrennt ist, wird mit etwas Wasser geschüttelt, darauf, mit etwas Chlorcalcium, und nun mehrmals über sehr fein gepülvertem Aetzbaryt rectificirt. Zuletzt ist es gut sie neben concentrirter Schweselsäure und Kali in's Vacuum zu bringen. Durch das Wasser wird die Schweselsäure sortgenommen, durch das Chlorcalcium das Wasser, durch den Baryt die schweslige Säure, und endlich durch das Stehenlassen im Vacuo der Holzgeist und die schwessige Säure, die dem Baryt entging.

Nach diesen Behandlungen ist das ölige Product farblos, lauchartig riechend, und bei 22° C. von 1,324 Dichte. Es kocht unter 0,761 Druck bei 188° C. ohne Veränderung.

1. 0,446 desselben, bloss durch Stehen im Vacuo gereinigt, gaben 0,310 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

II. 0,663 desselben, zweimal über Baryt destillirt, gaben 0,465 Kohlensäure und 0,289 Wasser.

Hienach enthält dieser Körper:

,	1.	11.
Kohlenstoff	19,2	19,2
Wasserstoff	4,7	4,8.

Diese Resultate führen zu der Formel H<sub>2</sub>O+C, H<sub>4</sub>+SO<sub>3</sub>,

welche ein neutrales schweselsaures Methylen mit einem Atom Wasser vorstellt. In der That würde diese geben:

C,	=153,04	19,3	٠	1	At.	Methylen	178,05	22,4
H <sub>6</sub>	= 37,50	4,7	•	1	-	Schwefels. Wasser	501,16	64,5
$\mathbf{O}$	== 100,00	<b>.</b>		1	-	Wasser	112,50	13,1
SO <sub>3</sub>	=501,16	1	٥			, •	791,71.	
	791,70	•		l				

Wir haben die Dichtigkeit des Dampfs dieser Verbindung zu bestimmen versucht, und wiewohl sich in dem Ballon einige braune Flecken zeigten, die auf eine geringe Zersetzung deuteten, so glauben wir doch nicht, dass dies in dem Maasse auf das Resultat eingewirkt bätte, dass man sich über die wahre Condensation der Elemente dieses Körpers irren könnte. Der Versuch gab 4,565. Nach der angenommenen Formel würde man haben:

1 3	Vol.	Schwefeldampf	2,2285
4.	-	Sauerstoff	4,4104
2	-	Kohlenstoff	1,6864
6	-	Wasserstoff	0,4128
	•		$8,7381 = 2 \times 4,369,$

Die letztere Zahl nähert sich so sehr der durch den Versuch gefundenen, dass man die Verdichtung 2:1 nicht in Zweisel ziehen kann, wiewohl sie merkwürdigerweise bisher nur beim gewöhnlichen Oxaläther angetrossen worden ist.

Das schwefelsaure Methylen destillirt nicht nur ohne Veränderung, sondern erträgt auch eine Temperatur von 200° C. ohne Zersetzung, was gewiß sehr merkwürdig ist. Es wird von kaltem Wasser langsam zersetzt, augenblicklich dagegen und unter einer heftigen Wärmentwicklung vom siedenden Wasser. Es verschwindet dabei ganz, ohne irgend ein neues Oel zu bilden, vielmehr entsteht Schwefelmethylensäure und Methylenbihydrat (Holzgeist).

Wie oben bemerkt, ist Aelzbaryt ganz ohne Wir-

Digitized by Google

kung auf dasselbe. Barythydrat aber und im Allgemeinen die wasserhaltigen oder gelösten Alkalien zersetzen es mit der größten Leichtigkeit. Mit einer Lösung von Aetzkali zusammengebracht, verschwindet es z. B. sogleich unter Entwicklung vieler Wärme gänzlich, und erzeugt dafür schwefelmethylensaures Kali und Holzgeist. Bei dieser Reaction wird demnach Wasser gebunden, um Holzgeist zu regeneriren.

Diese scharfe Wirkung alkalischer Lösungen, so wie die Analysen errichten zwischen dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff von Serullas einen Unterschied, der überraschen könnte, wenn er nicht discutirt wäre. Die Serullas sche Substanz entbält bekanntlich ein halbes Atom Wasser, unsere ein ganzes, jene giebt, bei Behandlung mit Kali, einen öligen Kohlenwasserstoff, unsere dagegegen keinen. Diese Unterschiede sind groß; allein ich habe Grund die Serullas sche Substanz für ein Germenge zu halten, von einem dem unsrigen analogen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und einem öligen Kohlenwasserstoff, den Serullas erst abschied, als er ihn gebiddet glaubte.

Das schweselsaure Methylen besitzt die wichtige Eigenschaft, dass man aus ihm alle analogen Verbindungen des Methylen darstellen kann. Mit geschmolzenem Kochsalz erhitzt, giebt es schweselsaures Natron und chlorwasserstoff-Methylen, das sich in Gassorm entwickelt. — Mit Floorkalium giebt es gasiges Fluorwasserstoff-Methylen. — Mit Cyanquecksilber oder Cyankalium liesert es schweselsaures Quecksilber oder Kali, und zugleich Cyanwasserstoff-Methylen, welches man in slüssiger Gestalt erhält. — Mit benzoësaurem Kali destillirt erhält man benzoësaures Methylen, — mit trocknem ameisensauren Natron ameisensaures Methylen, — endlich mit gesättigten Schweselalkalien einen dem Zeise'schen Mercaptan analogen Körper.

### Salpetersaures Methylen.

Der Körper, von dem es hier sich handelt, ist wahrscheinlich nichts anderes als eine Verbindung von Salpetersäure, Methylen und Wasser, in dem Verhältnisse, wie sie beim schwefelsauren Methylen und den analogen Verbindungen vorkommen. In der Reihe der Alkohol-Verbindungen kennt man keine entsprechende, sondern nur einen salpetrigsauren Doppel-Kohlenwasserstoff. Daraus aber, dass es keinen salpetrigsauren Doppel-Kohlenwasserstoff giebt, war zu vermuthen, dass das salpetersaure Methylen leicht zerstörbar sey, und in der That, wenn er in Dampsgestalt ist, verpusst er schon bei einer wenig erhöhten Temperatur, und mit einer Gewalt, dass er uns mehrmals gesährlich wurde. Daher wird man es auch verzeihen, hier nur eine unvollständige Untersuchung dieses Körpers zu finden.

Das salpetersaure Methylen erhält man schwierig durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf den Holzgeist. Hiebei zeigt sich anfangs nichts Bemerkenswerthes; allein gegen das Ende der Destillation erhält man einige rothe Dample, salpetersaures Methylen und eine gewisse Quantität Ameisensäure. Dagegen gelingt die Darstellung leicht, wenn man zu gepülvertem salpetersauren Kali (50 Grw.) ein Gemenge von Holzgeist (50 Grm.) und Schwefelsäure (100 Grm.) hinzusetzt und destillirt. Dazu wende man an eine große tubulirte Retorte und eine tubulirte Vorlage, die verbunden ist mit einer Flasche, welche Salzwasser enthält, in einer Kältemischung steht, und mit einem Rohr versehen ist, um die Gase in den Schornstein zu leiten. Die Reaction, begünstigt durch die anfängliche Temperatur der Mischung. beginnt sogleich und geht ohne außere Wärme bis zu Ende fort. Man sieht wenig rothe Dämpfe, dagegen viel einer atherartigen Substanz, die sich theils in der Vorlage, theils in der Flasche verdichtet. Nach beendigter -Reaction giesst man die Flüssigkeit der Vorlage in die

Flasche, auf deren Boden sich nun eine dicke und farblose Schicht des neuen Aethers sammelt. Um diesen zu
reinigen, muß man ihn abgießen und dann in einem
Wasserbade mehrmals über ein Gemenge von Bleioxyd
und Chlorcalcium abziehen. Von dem oben angegebenen Gemenge erhält man wenigstens 60 Grm. des neuen
Aethers.

So ist er jedoch noch nicht rein, sondern offenbar gemengt mit mehren Körpern. Denn wenn man ihn destillirt, siedet er anfangs bei 60° C., und darauf steigt der Siedpunkt nach und nach bis 66° C., wo er nun unverändert stehen bleibt. Der Theil, welcher zwischen 60° und 63° C. destillirt, riecht sehr deutlich nach Cyanwasserstoffsäure. Wir haben ihn wenig untersucht, würden aber nicht erstaunen, wenn er im Wesentlichen ameisensaures Methylen wäre.

Das bei 66° C. siedende Product ist das reichlichste und offenbar reinste. Wir betrachten es vorläufig als salpetersaures Methylen. Æs ist farblos und vollkommen neutral, riecht schwach und ätherisch, brennt rasch und mit gelber Flamme, und hat bei 22° C. die Dichte 1,182 C.

Bringt man einige Tropfen in eine Röhre und erhitzt diese, so verwandeln sie sich sogleich in Dampf, welcher stark verpufft, wenn man ihn stärker erhitzt. Ist der Dampf in eine Kugel eingeschlossen und man nähert eine brennende Substanz, so verpufft er mit Heftigkeit, Arbeitet man mit einem Ballon von einem Viertel-Liter, so ist die Explosion äußerst gefährlich. Wir haben diese Erscheinungen zufällig beobachtet, als wir die Dichte des Dampfs von diesem Körper bestimmen wollten. Eine Glaskugel von einem halben Kubikcentimeter zertrümmerte einen starken Platintiegel, in welchem sie stand: Durch einen Baflon von 200 Kubikcentimetern voll Dampf warde eine dicke gusseiserne Pfanne, in welcher man

ihn im Wasserbade erwärmte, gerade im Mement zerschmettert, als man seine ausgezogene Spitze durch eine Weingeistlampe zuschmelzen wollte. Das salpetersaure Methylen muß also mit "Vorsicht gehandhabt werden; denn wiewohl es im flüssigen Zustand nicht gefährlich ist, detonirt doch sein Dampf etwas über 150° C. mit auffallender Heftigkeit. Man begreift übrigens warum dieser Körper verpufft. Er enthält nämlich eine Stickstoffsäure, Wasserstoff und Kohlenstoff, d. h. analoge Elemente, wie das Schießpulver. Die Producte der Detonation bestehen aus salpetrigem Gase, Kohlensäure und Wasser.

Diese Umstände machen offenbar das Studium dieses Körpers schwierig; überdiess liesert das Versahren, durch welches uns seine Bereitung gelang, offenbar ein verwickeltes Product, und zwar Körper von beträchtlicher und fast gleicher Flüchtigkeit. Wir halten die Natur dieses Körpers auch bei weitem nicht hinreichend bestimmt, und wenn wir ihn als eine Verbindung von Salpetersäure, Methylen und Wasser ansehen, so drücken wir nur die wahrscheinlichste Meinung aus.

Wiewohl dieser Körper in hohem Grade verpuffend ist, so kann man ihn doch, sonderbar genug, wie jedes andere organische Product, in der Rothglühhitze mit Kupferoxyd verbrennen und analysiren. Nur geht die Verbrennung stoßweise und ist daher schwierig zu leiten, aber niemals wird das Rohr zertrümmert.

Da uns aber die so angestellte Analyse ungenau erschien, haben wir in eine Röhre, neben einander, zwei Glaskugeln gelegt, eine mit dem zu analysirenden Körper und die andere mit einer bekannten Menge Holzgeist. Zuweilen haben wir auch die Substanz vor der Verbrennung mit einer fast gleichen Menge Holzgeist vermischt. Die Verbrennung geht dann mit befriedigender Regelmäfsigkeit vor sich, aber man hat viel Mühe die Bildung von salpetriger Säure zu vermeiden.

Zur

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde die Substanz in eine Glaskugel gebracht, diese mit Wachs verschlossen und in den Apparat gebracht, aus letzterem, mittelst Kohlensäure - Entwicklung aus kohlensaurem Blei, die Luft entfernt, dann das sämmtliche, bei der Verbrennung erzeugte Gas über einer Kalilösung aufgefangen, und zuletzt, durch abermalige Entwicklung von Kohlensäure, alles in der Röhre zurückgebliebene Stickgas ausgetrieben.

Nach diesem Verfahren wurde successiv erhalten:

Kohlenstoff	19,2	18,2	18,5	18,1	17,7
Wasserstoff	4,9	4,7	4,3	4,0	4,2
Stickstoff	17,2	17,2			18,2
Sauerstoff	58,7	<b>59,9</b>			59,9
	100,0	100,0	-		100,0.

Die Rechnung giebt für das salpetersaure Methylen:

C<sub>2</sub> 153,0 15,8 H<sub>6</sub> 37,5 3,8 N<sub>2</sub> 177,0 18,3 O<sub>6</sub> 600,0 62,1.

oder die Formel N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O.

Die beiden letzteren Analysen sind mit Producten angestellt, die unverändert bei 66° C. destillirten, und mit möglichster Sorgfalt rectificirt worden waren. Dessungeachtet weicht die Menge des Kohlenstoffs, wie man sieht, um zwei Procent von dem Resultat der Rechnung ab.

Allein dennoch stimmt die Dichte dieses Körpers, welche wir nach Hrn. Gay-Lussac's Methode ermittelten, freilich nur einmal, da wir beide bei einer versuchten Wiederholung dieser Wägung verwundet wurden, mit dieser Formel überein.

Die Resultate waren folgende: 0,737 Substanz. — 327 C.C. Dampf. — 100° C. Temperatur des Dampfs.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

-0",084 Erhebung des Quecksilbers in der Glocke. -0",770 Barometer.

Diess giebt: Gewicht eines Liter Damps =35,434
Dichte des Damps =2,640.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Stickgas =1,9340 2 - Kohlendampf =1,6500 6 - Sauerstoff =6,6156 6 - Wasserstoff =0,4128 10,6124=4×2,653

also genau das Resultat des Versuchs.

Dass dieser Körper salpetersaures Methylen sey, wird durch seine Zersetzung mittelst Kali bestätigt. man ihn nämlich mit einer alkoholischen Lösung von Kali, so wird er rasch zersetzt und die Flüssigkeit füllt sich mit leicht erkennbaren Salpeterkrystallen. Die Bildung dieses Salzes erklärt sich nicht durch ein salpetrigsaures Methylen. Sie würde nur in der Annahme begreiflich, dass sie aus der Zersetzung eines eigenthümlichen Körpers von der Natur der Amide hervorgegangen wäre, der, indem er Wasser zersetzte, Salpetersäure und Holzgeist gäbe. Dieser Körper würde N. O. +C. H. H. O oder wasserfreies salpetersaures Methylen seyn; aber, der Rechnung nach, müste er liefern: Kohlenstoff 17,8, Wasserstoff 2,9, Stickstoff 20,7 und Sauerstoff 58,6, Zahlen, welche sich noch mehr als die vorhergehenden von den Resultaten unserer Analysen entfernen.

Die Existenz eines salpetrigsauren Methylens ist nach diesen Analysen gleichfalls unzulässig; denn dieser Aether würde bestehen aus:

$\mathbf{C}_{\mathbf{z}}$	153,0	19,9
$\mathbf{H}_{6}$	37,5	4,8
$N_2$	177,0	23,0
O.	400,0	52,3
	67,5	100,0.

Man wird nun begreifen, warum wir den in Rede stehenden Körper mit Wahrscheinlichkeit für salpetersaures Methylen halten, wiewohl er offenbar neue Untersuchungen nöthig macht. Bestätigt sich indess unsere Meinung, so wird es interessant, in der Alkohol-Reihe den entsprechenden salpetersauren Aether aufzusuchen. Die so mannigfaltigen Methoden, welche den salpetrigsauren Aether geben, und die bei diesem Körper wahrgenommenen Verschiedenheiten lassen vermuthen, dass diese Untersuchung nicht unfruchtbar seyn werde.

### Oxalsaures Methylen.

Es ist die erste Verbindung dieser Klasse, welche wir erhielten, und seine Untersuchung befestigte unsere Vorstellung von der wahren Natur des Holzgeistes, die wir aus unseren Versuchen mit dem Methylenhydrat und dem methylenschwefelsauren Baryt schon vermuthet hatten.

Um oxalsaures Methylen zu erhalten, muß man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure, Oxalsäure und Holzgeist destilliren. Man erhält dadurch eine geistige Flüssigkeit, die an der Luft schnell verdampst, und dabei einen in schönen rhomboidalen Lamellen krystallisirten Rückstand hinterläßt. So wie die Destillation vorrückt, mehrt sich die Menge dieses krystallisirbaren Products, und zuletzt gesteht das Destillat in Masse. Wenn die Destillation beendigt ist, läßt man die Retorte erkalten, fügt einen Theil Holzgeist hinzu und destillirt abermals, wodurch man dieselben Resultate bekommt.

Die durch beide Destillationen erhaltenen Krystalle läst man auf einem Filtrum abtropfen, schmilzt sie dann in einem Oelbade, um sie zu trocknen, und destillirt sie über trocknes Bleioxyd, um sie von Oxalsäure zu befreien. Das Product ist reines oxalsaures Methylen.

Dasselbe ist farblos, krystallisirt in Rhomben und riecht ähnlich wie der gewöhnliche Oxaläther. Es schmilzt

Digitized by Google

bei 51° C. und siedet unter 0°,761 Druck bei 161° C. Es löst sich in kaltem Wasser und zerfällt dabei bald, noch schneller in der Wärme, in Oxalsäure und Holzgeist. Die sehr frische Auflösung wird dagegen augenblicklich von Kalkwasser gefällt. Es löst sich in Alkohol und Holzgeist, warm besser als kalt. Von wasserhaltigen Alkalien wird es rasch zerstört, unter Bildung von oxalsauren Salzen und Holzgeist. Von wasserfreien Basen, wenigstens von Bleioxyd, wird es aber nicht verändert.

Vom wasserfreien Ammoniak wird es in ein neues Product verwandelt, dessen Beschreibung weiterhin folgt. Ammoniakslüssigkeit verhält sich zu ihm wie zum Oxaläther, und verwandelt es in Oxamid, gemäs der solgenden Reaction:

C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> welche zeigt, dass alles oxalsaure Methylen wieder in Holzgeist übergeht.

Das oxalsaure Methylen, nach den gewöhnlichen Methoden analysirt, gab folgende Resultate:

	100,0	100,0	100,00.
Sauerstoff	53,9	53,5	53,52
Wasserstoff	5,1	5,5	5,24
Kohlenstoff	41,0	41,0	41,24

Diese Resultate führen zu der rohen Formel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> oder zu der rationalen H<sub>2</sub>O . C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche geben würden:

### Essigsaures Methylen.

Leicht und in Menge erhält man dasselbe, wenn man 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. krystallisirbarer Essigsäure und 1 Th. käuflicher Schwefelsäure destillirt, und das Destillat mit einer Lösung von Chlorcalcium in Berührung setzt; dadurch scheidet sich aus diesem sogleich in Menge eine ätherische leichte Flüssigkeit ab, die viel essigsaures Methylen enthält. Sollte diese noch etwas schweslige Säure und Holzgeist enthalten, so schüttelt man sie mit Aetzkalk und digerirt sie 24 Stunden mit Chlorcalcium, das sich des Holzgeistes bemächtigt. Dann bleibt reines essigsaures Methylen. Diess ist eine farblose, ätherische, sehr angenehm, sast wie Essigäther riechende Flüssigkeit, die bei 22° C. die Dichte 0,919 besitzt und unter 0°,762 Druck bei 58° C. siedet. Es enthält in 100:

Kohlenstoff	49,2
Wasserstoff	8,3
Sauerstoff	42.5.

Diese Resultate führen zu der sehr einfachen Formel C<sub>5</sub> H<sub>1,2</sub> O<sub>4</sub>, die sich zerlegen lässt in die:

H<sub>2</sub>O. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, eme Formel, ähnlich der für den gewöhnlichen Essigäther. Wirklich findet man durch Rechnung:

$$\begin{array}{c|cccc} C_6 & 459,10 & 49,15 \\ H_{1\,2} & 75,00 & 8,03 \\ O_4 & 400,00 & 42,82 \\ \hline & 934,10 & 100,00 \end{array} \right\} \begin{array}{c} 5 \\ 6 \\ 643,55 & 68,90 \\ \hline 112,50 & 12,04 \\ \hline 934,10 & 100,00. \end{array}$$

Keinem geübten Chemiker wird entgehen, dass das essigsaure Methylen mit dem gewöhnlichen Ameisenäther isomer ist, denn:

Essigsaures Methylen

$$C_6H_{12}O_4=C_2H_4$$
.  $H_2O$ .  $C_4H_6O_8$ 

Ameisenäther

$$C_6 H_{12} O_4 = C_4 H_8 . H_2 O . C_2 H_2 O_8$$

Das essigsaure Methylen ist in demselben Grad verdichtet wie der gewöhnliche Essigäther. Jedes Atom dieser Körper entspricht vier Volumen Dampf. In der That wurde die Dichte des Dampfs vom ersteren gefunden = 2,563, und die Rechnung giebt:

6	Vol.	Kohlenstoff	5,0592
12	-	Wasserstoff	0,8256
4	•	Sauerstoff	4,4104
			$\overline{10,2952} = 4 \times 2,5738.$

# Ameisensaures Methylen.

Wir erhielten es durch Destillation eines Gemenges von etwa gleichen Gewichtstheilen schwefelsauren Methylens und recht trocknen ameisensauren Natrons; wahrscheinlich wird man es auch aus zweckmässigen Mengen von ameisensaurem Natron, Holzgeist und Schwefelsäure bereiten können, doch gelang uns dieses nicht. Wenn man das Gemenge von ameisensaurem Natron und schweselsaurem Methylen sanst erhitzt, tritt bald die Reaction ein; die Temperatur steigt von selbst, und man sieht an den Wänden eine sehr flüchtige Flüssigkeit herabrieseln, die man in einer erkalteten Vorlage verdichten muss. Diess Destillat ist fast reines ameisensaures Methylen. Erbitzt man mehr, so geht zuletzt etwas unzersetztes schwefelsaures Methylen über. Um das ameisensaure vollkommen rein zu erhalten, muss man es im Wasserbade erst mit einer neuen Menge ameisensauren Natrons und dann für sich destilliren. Es ist sehr flüchtig, weniger dicht als Wasser und von einem wenig angenehmen Aethergeruch.

Drei Analysen, mit dem Producte von verschiedenen Operationen angestellt, gaben folgende Resultate:

Kohlenstoff	40,7	40,7	40,6
Wasserstoff	6,9	6,8	6,8
Sauerstoff	52,4	<b>52,5</b>	52,6
•	100,0	100,0	160,0.

Diese Resultate führen zu der rohen Formel C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, zerlegbar in die rationelle: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

welche zugleich auch für den Ameisenäther des Alkohols gilt. Die Rechnung giebt nämlich:

Das ameisensaure Methylen bietet überdiess, wie das essigsaure, eine merkwürdige Isomerie dar. Es hat nämlich dieselbe Zusammensetzung, wie die wasserhaltige Essigsaure, C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O<sub>3</sub> . H<sub>2</sub> O.

Die Dichte des Dampfs vom ameisensauren Methylen ergab sich durch den Versuch = 2,084. Die Rechnung gähe:

$$C_{\bullet}$$
 =3,3728  
 $H_{\circ}$  =0,5504  
 $O_{\bullet}$  =4,4104  
 $0_{\bullet}$  =3,3728  
 $0_{\bullet}$  =0,5504

eine Zahl, welche mit der ersteren übereinstimmt, und beweist, daß das ameisensaure und essigsaure Methylen gleiche Verdichtung haben.

# Benzoësaures Methylen.

Man erhält es, wenn man 2 Th. Benzoësäure mit 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist destillirt und das Destillat durch Wasser fällt. Destillirt man den Rückstand von der ersten Operation zwei oder drei Mal mit neuen Quantitäten Holzgeist, erhält man neue Portionen von benzoësaurem Methylen. Das rohe, durch Fällung mit Wasser erhaltene Product, wird zwei bis drei Mal mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium geschüttelt, abgegossen, über trocknes Bleioxyd destillirt, und endlich gekocht, bis es einen unveränderlichen Siedpunkt bekommen hat.

So bereitet, ist es ölig, farblos, balsamisch angenehm

riechend, bei 17° C. von 1,1 Dichte, und unter 0°,761 Druck bei 198°,5 C. siedend. Es scheint sich nicht in Wasser zu lösen, löst sich dagegen sehr stark in Holzgeist und den alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten. Zerlegt gab es folgende Resultate:

Kohlenstoff	71,4
Wasserstoff	6,2
Sauerstoff	22,4
	100.0.

Sie führen zu der sehr einfachen empirischen Formel  $C_4H_4O$  oder  $C_{16}H_{16}O_4$ , zerlegbar in:

 $C_{14}H_{10}O_{3} \cdot C_{2}H_{4} \cdot H_{2}O_{5}$ 

die der Formel für den gewöhnlichen Benzoëäther analog ist. Die Rechnung giebt:

$\mathbf{C}_{16}$	1224,35	71,0	١.	(1	At.	Methylen	178,05	10,33
H 1 6	100,00	5,8	ia.	1	•	Benzoës.	1433,80	83,15
O <sub>4</sub>	400,00	23,2	}ਰੂ`	1	-	Methylen Benzoës. Wasser	112,50	6,52
	1724,35						1724,35	

Die Dichte seines Dampfes zeigt, dass, wie beim gewöhnlichen Benzoëäther, jedes Atom vier Volumen Dampfentspricht. Der Versuch gab nämlich 4,747, die Rechnung würde geben:

16 Vol. Kohlenstoff

4	•	Sauerstoff	4,4104
16		Wasserstoff	1,1008
	,		

 $19,0024 = 4 \times 4,7506$ 

13 4912

Man erhält auch benzoësaures Methylen, wenn wan hippursauren Kalk mit Schwefelsaure und Holzgeist destillirt. Zerlegt gab dieses Product in 100:

Kohlenstoff 71,1 Wasserstoff 6,0 Sauerstoff 22,9.

Auch eine blosse Destillation, von recht trocknem

benzoësauren Natron mit neutralem schwefelsauren Methylen giebt benzoësaures Methylen, das von dem früheren nicht verschieden ist.

### Chloroxalsaures Methylen.

Wenn man Holzgeist zu einem mit Chlorkohlenoxydgase (Phosgengas) gefüllten Ballon bringt, so steigt die Temperatur und in einigen Augenblicken ist die Reaction beendigt. Sie liefert Chlorwasserstoffsäure und chloroxalsaures Methylen, welches sich als ein schweres Oel absondert, wenn der angewandte Holzgeist etwas wasserhaltig war. Durch Zusatz von Wasser wird seine Fällung vervollständigt. Das Product wird nun durch Abgießen vom Wasser getrennt, dann im Wasserbade über einen großen Ueberschuß von Chlorcalcium und Bleioxyd rectificirt, und endlich kalt mit einigen Stücken Chlorcalcium digerirt, wenn man fürchtet, daß etwas Holzgeist beigemengt geblieben sey.

Dieser Aether ist eine farblose, sehr dünnslüssige, sehr slüchtige Flüssigkeit, die durchdringend riecht, schwerer ist als Wasser und mit grüner Flamme brennt.

0,402 dieses Aethers, durch glühenden Kalk zersetzt, gaben 0,597 geschmolzenes Chlorsilber. — 0,273 desselben gaben 0,256 Kohlensäure und 0,085 Wasser. — Diese Resultate auf Hundertel reducirt liefern:

	Beobachtet.	Bere	chnet.
Kohlenstoff	25,9	25,9	306,04=C <sub>4</sub>
Wasserstoff	3,4	3,1	$37,50 = H_6$
Chlor	36,6	37,3	$442,64 = Cl_2$
Sauerstoff	34,1	33,7	$400,00 = O_4$
•	100,0	.100,0	1186,18.

Die Formel C<sub>4</sub> H<sub>6</sub> Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist zerlegbar in H<sub>2</sub>O . C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> . C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cl<sub>2</sub>,

/ wenn man diess Product als analog betrachtet dem Chloroxaläther, welchen Einer von uns entdeckt hat 1).

Dieser neue Körper entspringt aus folgender Reaction:  $C_2H_4 . H_4O_2+C_2O_2Cl_4=C_2H_4 . H_2O.C_2O_3Cl_2+Cl_2H_2$ 

Ein Atom Wasser des Holzgeistes ist also zersetzt und sein Sauerstoff an die Chlorkohlenoxydsäure getreten, um das Chlor zu ersetzen, das in Chlorwasserstoffsäure übergegangen ist. Die so gebildete neue Chloroxalsäure und das Methylenhydrat, welche nach der Zersetzung des Wassers vom Holzgeist zurückbleiben, befinden sich also genau in dem Verhältnis, um chloroxalsaures Methylen zu bilden.

### Methylenschwefelsäure.

Unter den Methylen-Verbindungen giebt es einige, die sauer sind, und der Weinschwefel- und Weinphosphorsäure entsprechen.

Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist, so entwickelt sich viel Wärme, und es bildet sich eine große Menge doppelt-schwefelsauren Methylens. Zuweilen haben wir dieses durch freiwillige Abdampfung des Gemenges im krystallisirten Zustande erhalten; allein wir vermochten nicht diese Krystallisation nach Belieben zu wiederholen.

Sehr leicht verschafft man sich dagegen doppeltschwefelsaures Methylen mittelst des schwefelsauren Doppelsalzes von Methylen und Baryt. Man löst dies Salz in Wasser, fügt nach und nach Schwefelsäure hinzu, so viel als zur genauen Fällung des Baryts nöthig ist, filtrirt, und dampst die Flüssigkeit im Vacuo ab. Hat sie Syrupsconsistenz erlangt, krystallisirt das doppelt-schwefelsaure Methylen in weisen Nadeln.

Dieser Körper ist sehr zerstörbar; im Vacuo zerfällt er schnell unter Bildung von schwefliger Säure. Er ist

Siehe Annal. Bd. XXXI S. 641. — Hr. D. nennt die Verbindung C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> Chloroxycarbonsäure, und die: C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> Oxychlorcarbonsäure. Wir haben dafür die bezeichnenderen Namen Chlorkohlenoxydsäure und Chloroxalsäure gewählt.

sehr sauer, löst sich leicht in Wasser, weniger gut in Alkohol. Mit allen Mineralbasen bildet er Salze, die sämmtlich löslich sind; die mit Alkali zur Basis geben, in der Wärme zersetzt, neutrales schwefelsaures Methylen in großer Menge. Das schwefelsaure Doppelsalz von Baryt und Methylen krystallisirt leicht und vollkommen regelmäßig. Das des Kalks ist zersließlich; das des Kalis krystallisirt in perlmutterartigen Lamellen. Andere wurden nicht untersucht.

### Methylenschwefelsaurer Baryt.

Wenn man 1 Th. Holzgeist nach und nach zu 2 Th. concentrirter Schwefelsäure hinzufügt, so entwickelt sich eine große Wärme, und die Flüssigkeit enthält Methylenschwefelsäure. Man kann unbedenklich bis zum Sieden erhitzen; allein schon die vom Gemenge entwickelte Säure reicht vollkommen zur Bildung der neuen Säure Versetzt man nun die durch Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Baryt bis zum geringen Ueberschus, filtrirt den schweselsauren Baryt ab, lässt Kohlensäure in die Flüssigkeit einströmen und filtrirt abermals, so bekommt man reinen und neutralen methylenschwefelsauren Baryt. Man dampft nun anfangs die Flüssigkeit im Wasserbade ab; es setzt sich dabei am Rande der Schale eine kleine Menge schwefelsauren Baryts ab, wie bei Abdampfung des weinschwefelsauren Baryts. Von nun an muss man die Anwendung der Wärme vermeiden, im Gegentheil, so wie die Concentration so weit gediehen ist, dass sich Krystalle ausscheiden wollen, die Schale in einen Kasten mit Aetzkalk stellen, damit die Abdampfung in der Kälte beendigt werde. Bald krystallisirt methylenschwefelsaurer Baryt in schönen quadratischen Lamellen heraus. Die Mutterlauge, einer neuen Abdampfung ausgesetzt, krystallisirt mit der größten Leichtigkeit bis, zum letzten Tropfen, dabei immer schöne und große Lamellen gebend.

Der methylenschwefelsaure Baryt ist färblos, schmeckt frisch und efflorescirt an der Luft, noch leichter im Vacuo, wobei er ganz trübe wird. In der Wärme decrepitirt er und efflorescirt später, ohne zu schmelzen. Stärker erhitzt, entwickelt er schweflige Säure, brennbare Gase, Wasser und neutrales schwefelsaures Methylen, dabei schwefelsauren Baryt zurücklassend, der durch einige Spuren von Kohle gefärbt ist. An feuchter Luft haucht er bald einen entzündlichen Dampf aus, und lässt vollkommen weisen schwefelsauren Baryt zurück.

I. 0,750 des Salzes, in schönen an der Luft getrockneten Krystallen, gaben nach dem Glühen 0,438 schwefelsauren Baryt, also 58,4 Procent.

II. 2,712 desselben gaben 1,587 schwefelsauren Baryt, also 58,5 Procent.

III. 1,000, mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron verbrannt, gaben 1,189 schwefelsauren Baryt.

IV. 1,50, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,35 Wasser und 0,331 Kohlensäure, d. h. 6,10 Kohlenstoff und 2,59 Wasserstoff auf 100.

V. 1,129, acht und vierzig Stunden lang im trocknen Vacuo stehen gelassen, wurden auf 1,013 reducirt. Da das Salz dabei seine Form behalten hatte, wurden die Krystalle zerrieben und wieder in das Vacuo gebracht. Am andern Morgen wog es noch 1,013 wie zuvor. Der Verlust an Krystallwasser oder mechanisch eingeschlossenem Wasser betrug also 10,2 Procent.

Zusammengenommen würden also die nachstehenden Resultate erhalten, die, wie man sieht, mit den Resultaten der Formel

H<sub>2</sub>O. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. SO<sub>3</sub>+BaO. SO<sub>3</sub>+H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, die der für den weinschwefelsauren Baryt analog ist, genau übereinstimmen:

	Gefunden.	Bere	chnet.	
Schwefelsauren Baryt	58,5	58,8	1458,09	1 At.
Schwefelsäure	20,4	20,2	501,16	1 -
Kohlenstoff	6,1	6,1	153,04	2 -
Wasserstoff	1,5	1,5	37,50	6 -
Wasser	10,2	9,9	225,00	2 -
Verlust oder Sauerstoff	3,3	3,5	100,00	1 -
	100,0	100,0	2474,79.	•

Darnach besteht die in diesem Salze enthaltene organische Substanz aus:

Kohlenstoff	6,1	oder	<b>55</b>
Wasserstoff '	1,5	•	13
Sauerstoff	3,3	•	<b>32</b> .
•	10.9		100

was sich, so weit man es nur erwarten kann, der Zusammensetzung des Methylenhydrats nähert.

Man sieht ohne Rechnung sogleich, dass wenn man von obiger Formel ein Atom Wasserstoff fortnähme, die Resultate derselben nicht mehr stimmen würden. Diess wäre indess die einzige Veränderung, die sie erleiden könnte, um eine Verbindung darzustellen, die den Holzgeist des Hrn. Liebig enthielte. Diese Sonderbarkeit verdiente angegeben zu werden; sie hat uns sehr in Verlegenheit gesetzt, weil der methylenschweselsaure Baryt eine der ersten Methylenverbindungen war, die wir untersucht haben.

## Amidähnliche Verbindungen.

Diese Verbindungen, welche den unter den Namen Oxamethan und Urethan beschriebenen Körpern analog sind 1), bilden sich, wenn gewisse neutrale Methylensalze mit Ammoniak, mit trocknem und selbst mit slüssigem, in Berührung gesetzt werden. Auf diese Weise

1) Siehe Annal. Bd. XXXI S. 645 und 648.

erhielten wir das Oxamethylan und Urethylan, welche dem Oxamethan und Urethan entsprechen, und überdieß das Sulfomethylan, welches in der Alkoholreihe nicht bekannt ist. In allen diesen Körpern hat das Ammoniak die Hälfte des Methylens verdrängt; diese ist in den Zustand des Holzgeistes übergegangen, während der Rest der Elemente des angewandten Productes durch Vereinigung mit dem Ammoniak die neue Verbindung bildet. Das benzoësaure, essigsaure und, auffallend genug, auch das salpetersaure Methylen erleiden keine Einwirkung vom Ammoniak.

#### Sulfomethylan.

Lettet man einen Strom von trocknem Ammoniakgas in reines schwefelsaures Methylen, so erhitzt sich dieses bald und verwandelt sich in eine krystallinische weiche Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von nicht angegriffenem Sulfat und der von uns Sulfomethylan genannten Substanz besteht.

Um diese zu erhalten, braucht man nur das schwefelsaure Methylen mit Ammoniakslüssigkeit zu schütteln; es tritt dabei eine sehr hestige Action ein, bei der der erstere Körper gänzlich verschwindet. Arbeitet man mit 8 bis 10 Grammen des ersteren, so ist die Wärmentwicklung so groß und plötzlich, daß die Flüssigkeit gleichsam wie durch eine Explosion in Masse zum Gefäße hinausgeschleudert wird.

Die ganz mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche nach der Reaction zurückbleibt, liefert, bei Abdunstung im Vacuo, sehr schöne und durchsichtige Lamellen vom Sulfomethylan, welche indess unglücklicherweise bald zerfließen.

Das Sulfomethylan besteht wahrscheinlich aus einem Atom neutralen und wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks, und einem Atom neutralen wasserfreien schwefelsauren Methylens, oder auch aus einem Atom wasserhaltigen schwefelsauren Methylens und einem Atom Sulfamid 1). Die Analysen, die wegen der Zersliesslichkeit der Verbindung sehr schwierig sind, haben uns indess darüber noch einige Zweisel gelassen.

### Oxamethylan.

Leitet man einen Strom von trocknem Ammoniakgas auf oxalsaures Methylen, so erhitzt es sich etwas, allein die Reaction tritt nicht eher recht ein, als bis man das Oxalat zum Flusse bringt. Dann sieht man es bald, ungeachtet man die Temperatur constant erhält, sich verfesten, und zuletzt zu einer weißen krystallinischen Masse erstarren. Wieder aufgelöst in siedendem Alkohol, krystallisirt dieser Körper beim Erkalten oder Abdampfen in Würfeln mit perlmutterartig glänzenden Flächen, von gleichem Ansehen wie die Substanz, welche Hr. Chevreul aus der Fleischbrühe gezogen hat.

0,307, Oxamethylan gaben 0,388 Kohlensäure und 0,140 Wasser. — 0,273 desselben gaben 33 C.C. feuchtes Stickgas bei 16° und 0,754. Diese Resultate führen zu folgenden Zahlen:

	Gefunden.	Bere	chnet.
Kohlenstoff	35,0	35,5	$459,1=C_6$
Wasserstoff	5,0	4,8	$62,5 = H_{10}$
Stickstoff	13,9	13,6	$177,0 = N_2$
Sauerstoff	46,1	46,1	$600,0 = O_6$
	100,0	100,0	1298,6.

Die empirische Formel C<sub>6</sub> H<sub>10</sub> N<sub>2</sub> O<sub>6</sub> kann zerlegt werden in die rationale:

 $C_2O_3$  .  $C_2H_4$  .  $H_2O+C_2O_2$  .  $N_2H_4$ .

Man hat hier also ein Atom oxalsaures Methylen und ein Atom Oxamid, ganz wie beim Oxamethan. Diess

<sup>1)</sup> So nennt Hr. Dumas die von H. Rose durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Ammoniak erhaltene Verbindung. S. Annal. Bd. XXXII S. 81.

P.

veranlasste uns, diesem neuen Product den Namen Oxamethylan zu geben.

Um die Bildung des Oxamethylans zu begreifen, muß man annehmen, daß bei der Einwirkung des Ammoniakgases auf das oxalsaure Methylen sich wieder Holzgeist bilde, ganz wie Alkohol entsteht, wenn man dieses Gas auf den eigentlichen Oxaläther einwirken läßt 1). Dieß angenommen, hat man folgende Gleichung:

2 At. oxalsaures 1 At. 0xame-Methylen. Ammou. thylan. Holzgóist. C4O6. C4H8. H4O2+N2H6 == C6H10N2O6+C2H8O2.

#### Urethylan.

Wir haben nur ermittelt, dass das chlorkohlenoxydsaure Methylen sich wie der Chloroxaläther verbält. Es verschwindet unter Entwicklung vieler Wärme; es bildet sich viel Ammoniaksalz und ein in Nadeln krystallisirendes zersliessliches Product, welches wahrscheinlich nichts anderes ist als Urethylan.

Zusammengefast sind die Hauptresultate dieser Arbeit folgende:

1) Der Holzgeist entspricht dem Alkohol.

2) Durch 'Verlust der Hälfte seines Wassers bildet er einen gasigen Aether.

 Sein Radical verbindet sich zu gleichen Volumen mit Wasserstoffsäure zur Bildung von neutralen und wasserfreien Salzen.

4) Es verbindet sich zu gleichen Atomen mit Sauerstoffsäuren, mit ihnen neutrale, aber immer wasserhaltige Säuren gebend.

5) Es giebt mit Phosphor- und Schwefelsäure saure '
Salze.

1) Siehe Annal. Bd. XXXI S. 645.

Ď

Salze, die Mineralbasen auflösen und Doppelsalze mit ihnen bilden.

Es muss gegenwärtig einleuchtend seyn, dass die Theorie der Aether eine derjenigen ist, die in der organischen Chemie häusige und scharse Anwendungen sindet, und dass sie dieser einen bis dahin unbekannten Grad von Genauigkeit verliehen hat, welcher erlaubt, in einer Reihe sehr verwickelter Erscheinungen, alles voraus zu sagen, alles zu erklären und alles zu berechnen. Blieben hierüber, nach den ersten Arbeiten über diese Aether, noch Zweisel, so müssen sie jetzt verschwinden, da man sieht, dass der Holzgeist eine Reihe von Verbindungen bildet, die der des Alkohols genau parallel geht.

Wenn, wie wir annahmen, das Methyten, C<sub>1</sub>H, das ölbildende Gas, CH<sub>2</sub>, und das Faraday'sche Hydrogencarburet, 'C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, isomere Körper sind, so verspricht ihr und ihrer Verbindungen Studium die wichtigsten Resultate für die Physik und Chemie. Niemals hat sich eine schönere Gelegenheit dargeboten, den Einfluss, welchen die Anzahl und die Verdichtung der Atome auf die Bildung chemischer Verbindungen oder die physikalischen Eigenschasten ausüben, zu untersuchen. Wir haben hier drei verschiedene Substanzen, gebildet von denselben Atomen und verdichtet wie die Zahlen 1, 2, 4, die in sehr einsachen Verhältnissen stehen.

Ausser diesen Isomerien gehen aber noch andere aus dieser neuen Reihe von Verbindungen hervor. So ist das Methylenhydrat isomer mit dem eigentlichen Alkohol, das oxalsaure Methylen isomer mit der Bernsteinsäure, das ameisensaure mit der Essigsäure, das essigsaure mit dem Ameisenäther des Alkohols.

Ferner würden isomer seyn das kohlensaure Methylen mit der Citronensäure, und das citronensaure mit dem Zucker; was sonderbare Beziehungen verspricht, wenn diese Körper erst bekannt seyn werden. Das Interesse

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

9.

dieses Studiums lässt sich schon aus folgenden Betrachtungen abnehmen.

- 1) Das Methylen ist stabiler als das ölbildende Gas, dieses wiederum stabiler als das Faraday'sche Hydrogencarburet.
- 2) Das Hydrogencarburet wird leichter flüssig als das ölbildende Gas; also wahrscheinlich dieses letztere wiederum leichter als das Methylengas.
- 3) Fast in demselben Verhältnisse sind die Chlorverbindungen des Methylens stabiler, als die des ölbidenden Gases.
- 4) Die ersteren Verbindungen sind flüchtiger als die letzteren, und man könnte vielleicht nach einigen von ihnen den Unterschied zwischen anderen berechnen.

Bemerkung über die Theorie des Methylens.

In vorliegender Abhandlung haben wir ein eigenthümliches Radical angenommen, das wir bisher noch nicht im Zustand der Reinheit abzuscheiden vermochten Personen, die mit der Aethertheorie vertraut sind, wird es übrigens einleuchtend seyn, daß die Darstellung des selben nichts mit der Aufgabe zu schaffen habe, dem die Existenz des ölbildenden Gases, die unzweifelhaft ist, hebt keinesweges die Schwiezigkeiten der in Rede stehenden Theorie.

In der Arbeit, welche Hr. Boullay und Einer von uns über die zusammengesetzten Aether des Alkohols bekannt gemacht haben, ist gezeigt, dass diese Körper analoge Salze wie die Ammoniaksalze sind, und dass man darin entweder das ölbildende Gas oder den Schweseläther selbst als Base darin betrachten kann, was, wenn man den Oxaläther als Beispiel nehmen will, die Formel giebt:

C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> . H<sub>2</sub>O und C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O. Im ersten Fall ist das Salz wasserhaltig, im zweiten wasserfrei.

Die meisten Chemiker, und selbst die, welche vorzugsweise Studium von der organischen Chemie machen, haben diese Ideen lange Zeit verworfen, endlich jedoch angenommen. Indess ist die Aethertheorie gegenwärtig noch der Gegenstand von Verhandlungen, über welche man sich nothwendig aussprechen mus, um sie zu beenden und die Methylentheorie vollkommen klar zu machen,

In Frankreich betrachtet man allgemein das Ammoniak N<sub>2</sub> H<sub>6</sub> als eine Basis. Nimmt man nun' die Analogie zwischen den Aethern und Ammoniaksalzen an, muß man auch das ölbildende Gas als eine Basis betrachten, und dem gemäß für die neue Reihe von Verbindungen, die wir kennen gelehrt haben, ein Radical wie das Methylen annehmen.

Hr. Berzelius dagegen meint, das Ammoniak für sich sey keine Basis. Einen Gesichtspunkt wieder aufnehmend, den Hr. Ampère vor längerer Zeit zur Erklärung der Ammoniak-Amalgame aufgestellt hat, supponirt er ein zusammengesetztes Metall N<sub>2</sub> H<sub>8</sub>, genannt Ammonium, welches in allen Ammoniakverbindungen enthalten seyn würde, und welches man nicht mit dem sonst wohl angenommenen Radical gleiches Namens verwechseln muß. Dem gemäß supponirt Hr. Berzelius in den Aethern, deren Analogie mit den Ammoniakverbindungen er zugieht, ein dem Ammonium gleiches Radical, welches zur Formel C<sub>4</sub> H<sub>10</sub> haben würde. Der Aether ist ein Oxyd dieses Radicals, nämlich C<sub>4</sub> H<sub>10</sub>O, und spielt die Rolle einer Basis, analog dem Kali.

Hr. Berzelius stellt die Aetherverbindungen folgendermassen dar:

Unbekanntes Radical = C<sub>4</sub> H<sub>10</sub>
Aether = C<sub>4</sub> H<sub>10</sub> O

Alkehol  $=C_4H_{10}O+H_2O$ 

Chlorwasserstoffäther  $= C_4 H_{10} Cl_2$ 

Oxaläther  $= C_4 H_{10} O + C_2 O_3 ... etc.$ 

D. h. er nimmt eine der Hypothesen an, welche

von Hrn. Boullay und Einem von uns in der Abhandlung über die zusammengesetzten Aether aufgestellt worden ist, und welche den Schwefeläther als eine Basis, die zusammengesetzten Aether als Salze dieser Basis, und den Alkohol als ein Hydrat derselben betrachtet.

Dieselben Ansichten ließen sich auf die Methylenverbindungen übertragen. Man würde ein dem Ammonium analoges Radical von der Zusammensetzung  $C_2H_6$  voraussetzen müssen, und dann haben:

Aether des Holzgeistes  $= C_2 H_6 . O$ 

Holzgeist  $= C_2 H_6 \cdot O + H_7 O$ 

Chlorür, von uns Chlorwasser-

stoff-Methylen genannt  $= C_2 H_6 \cdot CI_2$ 

Oxalsaurer Aether, entsprechend

dem oxalsauren Methylen = C2 H6. O+C203

Diese Beispiele werden hinreichend zeigen, dass die von uns gegebenen Formeln sämmtlich analoge Umgestaltungen zulassen.

Die Analogie der Aetherarten des Alkohols mit den Ammoniakverbindungen wiederholt sich demnach bei den Verbindungen des Holzgeistes. Allein die Schwierigkeiten, welche sich bei der Theorie der Ammoniakverbindungen erhoben haben, werden dadurch nicht gehoben. Wie die Sachen gegenwärtig stehen, kann Jedermann eine gewisse Anzahl zusammengesetzter Metalle annehmen, die das Ammoniak, den Doppelkohlenwasserstoff, das Methylen, und selbst den Phosphorwasserstoff, das Naphthalin, das Citronen-, Terpenthin- und Copaivöl u. s. w. in ihren Verbindungen ersetzen. Jedermann kann auch mit uns diese Körper als Basen an sich betrachten, ohne neue Theorien zu Hülfe zu nehmen.

Alles kommt zuletzt auf einen einzigen Punkt zurück. Nimmt man diese zusammengesetzten metallischen Radicale an, so vermeidet man die Annahme von Chlorwasserstoffsäuren oder analogen Salzen, und ersetzt sie durch Chlorüre. Im entgegengesetzten Fall muß man die wirkliche Existenz von chlorwasserstoffsauren Salzen aller wasserstoffhaltigen Basen einräumen. Wenn uns aber schon die Ammoniaktheorie in Zweifel läfst, so ist die der Chlorüre und chlorwasserstoffsauren Salze noch dunkler, um uns herauszuhelfen.

Wir beschließen diese Betrachtungen mit der Bemerkung, dass das Gas, welches wir für Methylen halten, nicht löslich in Wasser zu seyn scheint, und nicht alkalisch ist. Wir bemerken überdieß, das die Methylensalze, gleich den Aethern, den gewöhnlichsten Reactionen der Mineralsalze widerstehen. So wird das schwefelsaure Methylen nicht von Barytsalzen gefällt, das oxalsaure nicht von Kalksalzen, das chlorwasserstoffsaure nicht von Silbersalzen u. s. w.

Da die ähnlichen Erscheinungen bei den Aethern mehrmals besprochen worden sind, so glauben wir eine Erklärung anführen zu müssen, welche Hr. Ampère, dem die Chemie so viele glückliche Blicke verdankt, gegeben hat.

Er schreibt jenen Widerstand, welcher die Kohlenwasserstoffe und deren Verbindungen auszeichnet, ihrem Nichtleiten der Elektricität zu. Bekanntlich erregt jeder chemische Vorgang elektrische Bewegungen, und man begreift hienach, dass, wenn die Leitungsfähgikeit sehr unvollkommen ist, die zur chemischen Action erforderlichen Molecularbewegungen in Folge dess mehr oder weniger langsam seyn und zuweilen ganz ausbleiben müssen.

Wir bemerken indess, dass es unter den bis jetzt bekannten ätherartigen Verbindungen eine giebt, das schwefelsaure Methylen nämlich, welche in gelinder Wärme Erscheinungen von Doppelzersetzung liesert, ganz ähnlich denen, wie sie die eigentlichen Salze darbieten.

Ohne Zweisel werden die Chemiker, welche auf die Gesetze der Zusammensetzung der Körper einigen Werth legen, nicht anstehen können, die von uns aufgestellten Ansichten anzunehmen. In dem Maasse, als die Wissen-

schaft sich erweitert, müssen die Particularitäten ihre Wichtigkeit verlieren, und verschwinden vor den Charakteren, die aus der Constitution der Körper selbst gezogen und alleinig unveränderlich sind.

## Zur Geschichte des Holzgeistes.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdankt man Hrn. Philips Taylor; er machte sie 1812, publicirte sie aber erst 1822 gelegentlich in einem Briefe an die Herausgeber des *Philosoph. Magaz*, (T. LX p. 315. P.)

Kurz vorher zeigte Hr. Döbereiner an 1), daß er unter den Producten der Destillation des Holzes wahren Alkohol beobachtet habe. Hr. Taylor beobachtete dagegen, dass die eigenthümliche für Alkohol ausgegebene Flüssigkeit diesem zwar in vielen Beziehungen ähnle, aber doch durch wesentliche Eigenschaften von demselben abweiche, dass sie wie dieser flüchtig, brennbar und mit Wasser mischbar sey, Kampher und Harze löse, den Alkohol in einigen technischen Anwendungen ersetzen könne, aber bei Behandlung mit Schwefelsäure keinen Schwefeläther gebe. Hr. Taylor betrachtete ihn daher als ein eigenthümliches Product, und belegte ihn mit dem Namen Holzgeist (Pyroxylic Spirit). Hrn. Taylor's Beobachtungen sind vollkommen richtig; wir haben den Holzgeist mit allen den von ihm angezeigten Erscheinungen dargestellt.

Späterhin haben sich verschiedene Chemiker mit demselben Körper beschäftigt. Hr. Colin<sup>2</sup>) glaubte einige Aehnlichkeit zwischen ihm und dem Essiggeist zu finden. Die Hrn. Macaire und Marcet<sup>2</sup>) legten ihm Eigenschaften bei, die ihn den ätherischen Oelen zu nähern schienen. Hr. Gmelin und Hr. Berzelius haben beide

<sup>1)</sup> Im J. 1821 in Schweigger's Journal, Bd. XXXII S. 487.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. T. XII p. 206.

<sup>3)</sup> Biblioth. universelle, T. XXIV p. 126.

in ihren Handbüchern einige ihnen eigenthümliche Beobachtungen über diesen Körper mitgetheilt.

Sehr auffallend bei diesen verschiedenen Arbeiten ist die offenbare Verwechslung des Holzgeistes mit einem andern Körper, einem im Wasser unlöslichen brenzlichen Oele. Kaum begreift man, wie so viele Schriftsteller noch zu einer Zeit unrichtige Meinungen über den Holzgeist aussprechen konnten, als derselbe schon in England eine Handelswaare ausmachte.

Wir würden hier die Aufzählung der unserer Untersuchung vorangegangenen Arbeiten beschließen, hätten wir nicht noch von der Abhandlung des Hrn. Liebig zu sprechen, deren Resultate sich von den unsrigen so sehr entfernen 1). Da nämlich Hr. Liebig den Holzgeist, durch eine etwas willkührliche Auslegung seiner Analyse dieses Körpers, dem Schwefeläther und in Folge dess auch dem Alkohol an die Seite stellt, so könnte man glauben, es sey zwischen seiner und unserer Arbeit eine Aehnlichkeit vorhanden. Um das Gegentheil zu beweisen, brauchen wir nur seine Resultate anzusühren.

Durch Destillation des Holzessigs erhielt er sehr unreinen Holzgeist, gefärbt durch eine pechartige Substanz und gemischt mit einem empyreumatischen Oele, flüchtiger als der Holzgeist selbst, und, wie er glaubt, von diesem niemals vollständig zu trennen.

Hr. Liebig bewirkt diese Trennung, indem er den Holzgeist anfangs rectificirt und darauf mit Chlorcalcium sättigt, von welchem dieser, wie der Weingeist, eine beträchtliche Menge löst; dabei sondert sich das brenzliche Oel ab und sammelt sich auf der Oberfläche, wo es dann leicht abzunehmen ist. Endlich destillirt Hr. Liebig die rückständige Flüssigkeit im Wasserbade mit der Vorsicht, das erste Destillat für sich aufzufangen. Die darauf tibergehende Flüssigkeit ist reiner Holzgeist, welchen er durch mehrmalige Destillation über neue Portio-

1) Annal. Bd. XXVII S. 613.

Digitized by Google

nen Chlorcalcium von allem darin enthaltenen Wasser befreit, bis der Siedpunkt unveränderlich ist.

Der so von Hrn. Liebig bereitete Holzgeist ist farblos, flüssig, von durchdringendem Aethergeruch und pfesserartigem Geschmack, brennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme, hat bei 18° C. das spec. Gewicht 0,804 und siedet bei 60° C. Von sechs Analysen, die Hr. Liebig anstellte, gaben die beiden ersten in 100:

Kohlenstoff 48,0 Wasserstoff 11,7 Sauerstoff 40.3.

Nach abermaliger Destillation über Chlorcalcium gaben neue Analysen indess:

Kohlenstoff 54,7
Wasserstoff 11,1
Sauerstoff 34,2

ein Resultat, das beinahe der Formel C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> entspricht.

Hr. Liebig glaubt mit Hrn. Berzelius, dass man diese Formel als die einer Art sauerstofshaltigen Aethers, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O+O, ansehen müsse. Aus der vermeinten Existenz dieses Aetheroxyds zieht Hr. L. die Folgerung, dass die Theorie, welche den Kohlenwasserstoff dem Ammoniak zur Seite stellt, verworsen werden müsse.

Hr. L. reinigt demnach den Holzgeist, indem er ihn mit Chlorcalcium sättigt (welches das Oel absondert) und darauf über demselben Körper rectificirt. Diess Verfahren ist uns aber immer schlecht gelüngen. Niemals haben wir gesehen, dass sich das Oel abschied, wohl aber immer, dass die Chlorcalciumlösung bei der Destillation sich aufblähte und als Schaum überstieg, so dass die Operation meistens unausführbar ward. Endlich hält das Chlorcalcium, selbst im siedenden Wasserbad, so viel Holzgeist zurück, dass man den größten Theil desselben verliert.

Dessungeachtet müssen wir bekennen, dass wir den

ungeheuren Unterschied zwischen unserer und Hrn. Liebig's Analyse nicht zu erklären wissen.

In Betreff des Gebrauchs, den Hr. Liebig von dieser Analyse machte, um die Aethertheorie anzugreisen, so fragen wir, was es dieser Theorie schade, dass man unter den zahlreichen organischen Substanzen eine gefunden, die ungefähr der empirischen Formel  $C_4H_{10}O_2$  entspricht. Kennt man denn das Atomgewicht dieser Substanz? Hat man durch irgend eine Thatsache die Beziehung derselben zum Aether und Alkohol festgestellt? In dieser Beziehung hat man weder etwas gethan, noch zu thun versucht, sondern sich begnügt mit einer Formel, die jedenfalls nichts beweist, weil sie nach der von uns angenommenen Theorie eben so gut ein Oxydhydrat von Kohlenwasserstoff ( $C_4H_8O.H_2O$ ) als ein Aetheroxyd  $C_4H_{10}O_2$  vorstellen kann.

Hrn. Liebig's Analyse des Holzgeistes, selbst wenn sie vollkommen richtig wäre, würde also nicht hinreichen, die rationelle Formel dieses Körpers festzustellen, und diess Beispiel wird zeigen, wie nothwendig es sey, bei Auslegung der Analysen von Stoffen auf deren chemische und physische Eigenschaften Rücksicht zu nehmen, wenn man nicht die gröbsten Fehler begehen will

## Nachtrag 1).

Fluorwasserstoff-Methylen. Diese wichtige Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Fluorkalium und schwefelsaurem Methylen gelinde erhitzt, was in Glasgefäsen geschehen kann. Das Product ist ein Gas und muss über Wasser ausgefangen werden, um es von allen Beimengungen zu bestreien.

Das Fluorwasserstoff-Methylen ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem und angenehmem Aethergeruch. Es 1) Aus dem L'Institut, No. 101 p. 118.

brennt mit einer Flamme, ähnlich der des Alkohols, und entwickelt dabei Fluorwasserstoffsäure. Es ist wenig in Wasser löslich, 100 Th. Wasser nehmen nur 166 auf. Mit Sauerstoff im Eudiometer verpusst, erzeugt dieses Gas ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäure, unter Verzehrung von anderthalb Volumen Sauerstoffgas. Seine Dichte, durch einen Versuch bestimmt, ist == 1,186.

Hieraus folgt, dass das Fluorwasserstoff-Methylen hesteht aus einem Volum Methylen und einem Volum Fluorwasserstoff, verdichtet zu Einem Volum. Um der für das Fluorwasserstoff-Methylen gefundenen Dichte zu genügen, muss man annehmen, wie Hr. Ampère schon gethan, dass der Fluorwasserstoff (in Einem Volum) ein halbes Volum Fluor und ein halbes Volum Wasserstoff enthalte. Es ist das erste Mal, dass man diese Annahme auf eine entscheidende Probe stellt; denn die Analogie zwischen dem Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoff-Methylen läst hier keine Ungewisheit über die wahre Verdichtung der Bestandtheile des Fluorwasserstoffs.

Wir haben versucht, schweselsauren Doppeltkohlenwasserstoff (Aetherin) mit Fluorkalium zu erhitzen. Es bildet sich dabei in geringer Menge ein Gas, welches sich über Wasser ausfangen lässt, und welches nach Art des ölbildenden Gases brennt, unter Verbreitung von Fluorwasserstoffsäure-Dämpsen. Bis jetzt wurde dieß Gas nur in sehr geringer Menge erhalten, ohne Zweisel wegen Unreinheit des schweselsauren Kohlenwasserstoffs; die Versuche sollen indes fortgesetzt werden, da zu glauben steht, das dies Gas der wirkliche Fluorwasserstoff-Aether des Alkohols ist.

IX. Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff (Ceten) und eine neue Reihe ätherartiger Verbindungen; von den HH. Dumas und Peligot.

(L'Institut, No. 114 p. 225. Eine in der Pariser Academie von Hrn. Dumas vorgelesene Notiz.)

In unserer Abhandlung über das Methylen und den Holzgeist haben wir das Daseyn eines neuen Alkohols festgestellt. Gegenwärtig kennt man zwei Kohlenwasserstoffe C2 H4 und C4 H8, von denen jeder fähig ist Hydrate und eine große Anzahl ätherartiger Verbindungen zu bilden. Man weiss auch, dass noch ein dritter da ist, dessen Formel = C<sub>8</sub> H<sub>16</sub>; allein bis jetzt hat man noch nicht seine möglichen Verbindungen untersucht. Um zu zeigen, wie regelmässig und zahlreich die Reihe dieser isomeren Kohlenwasserstoffe ist, brauchen wir nur zu sagen, dass wir einen neuen Kohlenwasserstoff, dessen Formel = G<sub>3.2</sub> H<sub>6.4</sub> ist, entdeckt haben. Somit hätten wir also vier Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung identisch ist, bei denen aber die Verdichtung der Atome genau in der Progression 1, 2, 4 und 16 steht, was auf die Existenz einer intermediären, noch unbekannten Verbindung hinzudeuten scheint.

Der neue Kohlenwasserstoff wird durch Destillation von Aethal mit glasiger oder wasserfreier Phosphorsäure erhalten. Er ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, siedet bei 260° C. und kann über Kalium destillirt werden. Die Resultate der Analyse dieses Körpers waren deneu des Methylens und des ölbildenden Gases gleich; allein seine Formel ist, wie gesagt, C<sub>32</sub> H<sub>64</sub>.

Aus der Darstellung dieses Körpers selbst und aus der Zusammensetzung des Aethals geht deutlich hervor, dass diese letztere Substanz als C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>+H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ange-

sehen werden muss, d. h. bestehend zu gleichen Volumen aus dem neuen Kohlenwasserstoff und Wasser. Bei der Destillation mit Phosphorsäure verliert das Aethal sein Wasser und der neue Kohlenwasserstoff geht fort.

Das Aethal ist also ein neuer Alkohol, und da es sich bei der Verseifung des Wallraths (Sperma ceti) erzeugt, so gehen wir dem neuen Kohlenwasserstoff den Namen Ceten; das Aethal ist dann das Bihydrat des Cetens.

Destillirt man ein Gemisch von Aethal und Phosphorchlorid, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die bei 320° C. siedet und mit grünumsäumter Flamme brennt. Diese ist Chlorwasserstoff-Ceten, bestehend nach einer Analyse genau aus:  $C_{32}H_{64}+Cl_2H_2$ . Er ist eine Verbindung gleicher Volume von Ceten und Chlorwasserstoff, genau vergleichbar den entsprechenden Verbindungen des Methylens und des Alkohols (soll wohl heißen des ölbildenden Gases P.).

Behandelt man Aethal hit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Cetenschwefelsäure, welche in Masse gesteht. Das cetenschwefelsaure Kali gleicht sehr der Seife. Es krystallisirt sehr gut aus Alkohol, und es besteht aus  $C_{3\,2}\,H_{6\,4}$ .  $SO_3+KO\cdot SO_3+H_2O$ , ganz analog dem weinschwefelsauren Kali.

Endlich ist der Wallrath selbst eine bestimmte Verbindung, bestehend aus einem Atome Oelsäure, einem Atom Margarinsäure, drei Atomen Ceten und drei Atomen Wasser.

Diese Thatsachen, welche zur Feststellung der Theorie des Cetens und seiner Verbindungen hinreichend sind, beweisen bis zur Evidenz, dass der Wallrath ein den Aethern analoger Körper ist, und das Aethal eine dem Alkohol oder dem Holzgeist ähnliche Verbindung. Die Verseifung des Wallraths geht also auf dieselbe Weise vor sich, wie die Zerlegung der zusammengesetzten Aether durch Kali. Die von Hrn. Chevreul und von uns

(Dumas) bezeichnete Analogie zwischen den setten Körpern und den Aethern findet sich also in Betreff des Wallraths bestätigt.

Zum Schlus bemerken wir noch, dass die verschibdenen isomeren Kohlenwasserstoffe, die wir so eben aufgezählt haben, desto stabilere Verbindungen bilden als ihr Atomgewicht kleiner ist. Die Ceten-Verbindungen scheinen also die wenigst stabilen zu seyn. Je gröfser dagegen das Atomgewicht eines Kohlenwasserstoffs ist, desto höher liegt auch der Siedpunkt dieses Stoffs oder seiner Verbindungen, was wir durch Bestimmung der Siedpunkte entsprechender Verbindungen künftig genauer nachweisen werden.

X. Liquefaction und Solidification der Kohlensäure.

(L'Institut, No. 126 p. 327 und No. 127 p. 331.)

Bereits im Juni 1834 benachrichtigte Hr. Thilorier die Pariser Academie (L'Institut, No. 58 p. 197), dass er mittelst eines Apparats, den er zwar nicht näher beschrieb, den er aber vorzuzeigen sich erbot 1), dahin

1) Vermuthlich ist dieser Apparat von ähnlicher Einrichtung wie die Pumpe zur Compression von Gasen, welche Hr. Thilorier schon im J. 1829 ausgeführt (Ann. de l'Industrie et française et étrangère, T. IV p. 132, oder Férussac's Bulletin des Scienc. technologiq. T. XIII p. 340) und später (Bulletin de la Societé d'Encouragement, pour 1830, p. 345, oder Férussac's Bullet. de Scienc. technolog. T. XIX p. 28) noch vervellkommt hat. Die Einrichtung dieser Pumpe ist sehr sinnreich, läset sich aber ohne Abbildung nicht füglich beschreiben. Um indes eine ungefähre Idee von ihr zu geben, wollen wir hier bemerken, dass das Gas, welches comprimirt werden soll, successiv in drei Pumpen tritt, welche gemeinschaftlich durch Einen Hebel in Bewegung gesetzt werden, und welche ungleiche Weite haben, so

gelangt sey, in einigen Augenblicken nicht weniger als ein Liter flüssige Kohlensäure darzustellen, und zugleich beschrieb er einige der hervorstechendsten Eigenschaften dieser Flüssigkeit, die übrigens, wie bekannt, zuerst von H. Davy und Faraday, nur nicht in solcher Menge, dargeetellt worden ist. Seitdem hat Hr. Th. seine Bemühungen um diesen Gegenstand fortgesetzt und der Pariser Academie im October dieses Jahres abermals zwei Mittheilungen gemacht. Die erstere enthält eine weitere Beschreibung der Eigenschaften der flüssigen Säure; und die zweite die Nachricht von der Solidification derselben, die bis dahin noch nicht gelungen war. Wir lassen hier beide Mittheilungen, mit Fortlassung einiger überflüssigen Punkte, folgen, und fügen ihr dagegen aus dem früheren Bericht die Bemerkung über die Compressibilität hinzu.

Eigenschaften der flüssigen Kohlensäure.

1) Ausdehnbarkeit. Die Kohlensäure besitzt die sonderbare Eigenschaft, dass sie als Flüssigkeit ausdehnbarer ist durch die Wärme denn als Gas. Von 0° bis +30° C. vergrößert sich das Volum der flüssigen Kohlensäure in dem Verhältnis 20 zu 29, d. h. bei +30° beträgt der Anwuchs des Volums beinahe halb so viel als das Volum, welches diese Flüssigkeit bei 0° ein-

dass die dritte enger als die zweite, und die zweite, enger als die erste ist. Dadurch wird so viel an Krast gespart, dass, nach Hrn. Navier's Berechnung, zehn Mann an dieser Pumpe eben so viel leisten als drei hundert siebenzig Mann an einer gewöhnlichen Pumpe. Die successive Verengung der Pumpen hat eine ähnliche VVirkung, wie wenn man eine einzige Pumpe, deren Stempel durch einen einarmigen Hebel bewegt würde, successiv, in dem Maasse als das Gas eine stärkere Compression erleidet, dem Stütspunkt des Hebels näber brächte, wodurch natürlich das Moment der am Ende des Hebels wirkenden Krast vergrößert werden würde. Hr. Thilorier giebt an, mit seiner Maschine einen Druck von 10000 Atmosphären hervorbringen zu können, und diess blos mit einer Krast gleich dem Druck von Einer Atmosphäre.

nimmt. Mit einem Wort, ihre Ausdehubarkeit ist vier Mal größer, als die der Luft, weil diese, von  $0^{\circ}$  bis  $+30^{\circ}$  C., sich nur um  $\frac{30}{267}$  ausdehnt, während die Ausdehnung der Kohlensäure  $\frac{11}{26}\frac{6}{7}$  beträgt.

- 2) Zusammendrückbarkeit. Wiewohl die sitsisige Kohlensäure so stark durch die Wärme ausgedehnt wird, ist sie doch, gleich allen übrigen Flüssigkeiten, durch mechanische Kräfte nicht zusammendrückbar (richtiger gesagt: nur höchst wenig zusammendrückbar. P.). Daraus erhellt, dass ein Stempel, den die durch Wärme ausgedehnte Flüssigkeit bewegte, einen unbesiegbaren Widerstand darbieten würde, und dass sie durch diese Incompressibilität, verbunden mit der großen Ausdehnbarkeit durch Wärme, zu technischen Anwendungen fähig wäre.
- 3) Verdampfung. Erhöht man die Temperatur einer Röhre, die eine Schicht flüssiger Kohlensäure einschließt, so geräth diese in's Sieden, und der leere Raum üher ihr wird mit Dampf gesättigt, mit einer desto größeren Menge als die Temperatur höher ist. Die Menge der Flüssigkeit von 0° Temperatur, welche nöthig ist, um bei -1-30° C. einen leeren Raum mit Gas zu sättigen, beträgt ein Drittel dieses Raums. Bei 0° erfolgt die Sättigung mit Dampf (Gas) schon durch eine Flüssigkeitsschicht, die ein Zwölftel dieses Raumes einnimmt.
- 4) Druck (Spannkraft). Von 0° bis +30° C. steigt die Spannkraft des Dampfs der flüssigen Kohlensäure von 36 auf 73 Atmosphären, sie steigt also für jeden Centesimalgrad um eine Atmosphäre. Wichtig ist die Bemerkung, dass das Gewicht oder die Dichtigkeit des Dampfs in einem weit größeren Verhältnis steigt als der Druck, und dass das Mariotte'sche Gesetz innerhalb der Liquesactionsgränzen nicht mehr anwendbar ist 1).

<sup>1)</sup> Es ist schr zu bedauern, dass Hr. Thilorier diesen Umstand nicht näher untersucht hat; denn seiner Aeusserung nach muß man glauben, was auch sonst Wahrscheinlichkeit hat, dass bei der flüssigen Kohlensäure ein ähnliches Verhältnis stattfinde, wie, nach

Nähme man zur Basis des Drucks die Diehtigkeit des Dampfs, so würde der Druck bei +30° C. gleich 130 Atmosphären seyn, während das Manometer nur 73 anzeigt.

5) Thermoskopische Wirkungen. Erwärmt man eine Glasrühre, welche eine Schicht Flüssigkeit und eine Schicht Gas enthält, so zeigen sich zwei entgegengesetzte Vorgänge: 1) die Flüssigkeit vergrößert sich durch Ausdehnung, und 2) vermindert sich durch Verdampfung. Die thermoskopischen Wirkungen sind demnach sehr verschieden, je nachdem die Flüssigkeitsschicht größer oder kleiner als die Gasschicht ist. Entweder dehnt sich die Flüssigkeit aus, oder sie zieht sich zusammen, oder sie bleibt unverändert.

Diese Anomalien, schreibt Hr. Thilorier, haben mir ein Mittel geliefert, die durch die vorstehenden Untersuchungen gefundenen Zahlen über die Ausdehnung und Verdampfung zu prüfen. Nach diesen Zahlen erfolgt der Gleichgewichtspunkt, unterhalb dessen die Flüssigkeit zunimmt, und oberhalb dessen sie abnimmt durch einen Wärmezuwachs, aus einem solchen Verhältnis des Leeren und Vollen, dass bei 0° die Flüssigkeitsschicht 13 von der ganzen Röhre einnimmt. Nimmt die Flüssigkeit hei 0° ein Drittel ein, so hat man ein rückgängiges Thermometer, das in der Kälte steigt und in der Wärme sinkt. Nimmt die Flüssigkeit bei 0° C. zwei Drittel ein, so hat man ein Normalthermometer, d. h. eins, das nach den Gesetzen der Ausdehnung steigt und sinkt. Der Gang dieses Thermometers ist bis zum dreisstgsten Grad C. beschränkt, denn oberhalb dieser Tempe-

Hrn. Cagniard de la Tour's merkwürdigen Beobachtunger, beim Aethergase, wo die Dichtigkeit, berechnet nach dem Mariotte'schen Gesetze aus der Spannkraft und der Temperatur, etwa drei Mal geringer ausfällt als berechnet nach dem Volum und dem Gewicht. S. Mitscherlich's VViederholung dieser Beobachtungen in s. Lehrb. Bd. I S. 325.

ratur wird es gänzlich von der Flüssigkeit gefüllt. Ein Thermometer dieser Art würde für den Fall, wo es sich darum handelt eine Temperatur unterhalb 30° C., z. B. die Temperatur von Höhlen, zu ermitteln, große Vorzüge vor den gewöhnlichen Thermometern haben.

- 6) Specifisches Gewicht. Die flüssige Kohlensäure hat bei 0° das specifische Gewicht 0,83 gegen das Wasser == 1. Sie zeigt die für eine Flüssigkeit einzige Erscheinung, dass sie von 20° bis +30° C. ihr spec. Gewicht von 0,90 bis 0,16 ändert.
- 7) Wirkung der Kohlensäure auf andere Körper. So lange die Kohlensäure sich im flüssigen Zustande befindet, ist sie absolut (?) unlöslich in Wasser und unmischbar mit demselben; eben so verhält sie sich zu fetten Oelen. Dagegen ist sie in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether, Naphta, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl. Sie greift keins der Metalle aus den sechs letzten Klassen (Thénard's) an, namentlich nicht Blei, Zinn, Eisen, Kupfer.
- 8) Verdunstungskälte. Richtet man einen Strahl flüssiger Kohlensäure auf ein Alkohol-Thermometer, so sinkt dieses rasch bis auf 90° C.

Allein, bemerkt Hr. Thilorier, die Kältewirkungen entsprechen nicht diesen Temperaturerniedrigungen, was sich durch den fast gänzlichen Mangel an Wärmeleitungsfähigkeit und durch die geringe Wärmecapacität des Gases erklärt. So ist zwar die Intensität der Kälte ungeheuer, allein ihr Wirkungskreis ist gewissermaßen auf den Berührungspunkt eingeschränkt. Quecksilber läßt sich nur in sehr kleinen Mengen zum Gefrieren bringen, und wenn man den Finger in einen Strahl der Flüssigkeit hält, empfindet man zwar ein sehr lebhaftes Brennen, aber dieß ist gewissermaßen auf die Oberhaut beschränkt.

Hr Th. vermuthete nun, dass er eine größere Kältewirkung durch ein Gemisch von Aether und slüssiger Poggendorst's Annal. Bd. XXXVI.

Kohlensäure erlangen würde, und fand diess auch wirklich bestätigt. Die Wirkungen eines solchen Gemisches (von Hrn. Th. éther explosible genannt) sind sehr merkwürdig. Läst man es aus einer engen Oefsnung ausströmen, so sind wenige Secunden hinreichend, um 50 Gramme Quecksilber gestieren zu machen. Hält man einen Finger in den Strahl, der aus diesem véritable chalumeau de froid ausströmt, so ist die Empsindung durchaus unerträglich, und sie scheint sich weit über den Berührungspunkt hinaus zu erstrecken. Hr. Th. gedenkt in Zukunst den Aether durch Schweselkohlenstoff zu ersetzen, und verspricht sich davon noch größere Wirkungen.

## Starre Kohlensäure.

Diess erste Beispiel einer Gas-Erstarrung ist um so merkwürdiger, als sie bei einem Gase gelungen ist, das die stärksten mechanischen Kräste zu seiner Liquesaction ersordert, und so wie diese zu wirken aushören, mit der größten Schnelligkeit seine Gasgestalt wieder annimmt 1).

Gasförmig in gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck, flüssig bei 0° C. und unter einem Druck von 36 Atmosphären, wird die Kohlensäure fest bei einer Temperatur von etwa —100° C., und in diesem Zustande hält sie sich einige Minuten lang an freier Luft, ohne dass man nöthig hat, einen Druck auf sie auszuüben. Dagegen hat sie im flüssigen Zustande eine

1) Dass die Kohlensäure nicht gerade das erste Gas ist, welches man in den starren Zustand versetzt hat, braucht wohl nicht besonders bemerkt zu werden. Uebrigens wäre es immer noch die Frage, ob die von Hrn. Th. dargestellte Substans reine Kohlensäure gewesen sey, und nicht vielmehr ein Kohlensäure-Hydrat, analog wie es bei der starren schwesligen Säure der Fall ist (Annalen, Bd. XV S. 523.). — Beiläusig bemerkt, will Herr Matteucci sogar das Sauerstossgas slüssig gemacht haben, doch ist seit der ersten Anseige hievon (Nov. 1833, L'Institut, No. 25) micht wieder die Rede davon gewesen.

solche Spannkraft (son ressort est tendu si énergiquement), dass ein Gramm von ihr eine eben so starke Explosion bewirkt als ein gleiches Gewicht Schiesspulver. Diese Federkraft ist im starren Zustande gänzlich gebrochen; der neue Körper verschwindet unmerklich durch eine langsame Verdunstung.

Um starre Kohlensäure zu erhalten, leitet man einen Strom flüssiger Kohlensäure in das Innere einer kleinen Glasphiole. Sogleich füllt diese sich fast gänzlich mit einer weißen, pulverförmigen, flockigen Substanz, die stark am Glase haftet, und sich ohne Zerbrechen der Phiole nicht herausbringen lässt. Ein Stückchen dieser Substanz, sanst mit den Fingern berührt, gleitet auf einer polirten Fläche schnell fort, gleich wie wenn es gehoben würde durch die Gas-Atmosphäre, mit welcher es bis zu seinem gänzlichen Verschwinden fortdauernd umgeben ist. Bringt man einige Decigramme dieser Substanz in eine kleine Flasche und verschliesst diese mit Sorgfalt hermetisch, so füllt sich das Innere mit einem dicken Dampf und der Pfropfen wird mit Gewalt herabgeschleudert. Die Substanz verdunstet dabei vollständig und hinterlässt nur selten etwas Feuchtigkeit, welche man von der Luft herleiten muss.

Die Schnelligkeit und Fülle der Erzeugung sester Koblensäure in Räumen, wohin weder Lust noch der in derselben besindliche Wasserdamps gelangen kann, geben ihr einen nicht zu verkennenden Charakter; dessungeachtet hatte die Erscheinung etwas so Fremdartiges, dass ich selbst die Natur des Products verkannte, ehe ich den Versuch vor der Commission (den HH. Arago, Thénard und Dulong) anstellte. Ueberdiess äussert sich der Einsluss der Kälte auf die slüssige Koblensäure, wiewohl ihre Expansivkraft erst bei — 100° C. vernichtet, schon bei weit höherer Temperatur. Ihre Expansivkraft, die bei 0° C. gleich 36 Atmosphären ist, beträgt bei — 20° C. nur noch 26 Atmosphären.

10 •

Ich glaube hinzusügen zu müssen, sagt Hr. Th. am Schluss, dass die Temperatur — 100° C., welche ich als den Gesrierpunkt der slüssigen Kohlensäure angegeben habe, keineswegs hypothetisch ist. Bei dem Versuch, den ich in Gegenwart der Commission anstellte, siel das Alkoholthermometer auf — 87° C. Fügt man noch 6° hinzu, um welche sich die thermometrische Flüssigkeit noch zusammengezogen haben würde, wenn sie ganz der Kältewirkung ausgesetzt worden wäre, so hätte man als wirkliche Temperatur — 93° C., und diese Zahl repräsentirt vielleicht noch nicht das Maximum des Effects.

XI. Ueber die prismatische Zerlegung des elektrischen Lichts; vom Prof. VV heatstone.

Das Folgende ist ein kurzer Abriss der Resultate, welche Hr. W. in der Versammlung britischer Natursorscher zu Dublin, im August 1835, vorgetragen hat 1).

- 1) Das Spectrum des aus Quecksilber gezogenen elektro-magnetischen Funkens besteht nur aus sieben bestimmten Strahlen, getrennt von einander durch dunkle Zwischenräume. Diese sichtbaren Strahlen sind: zwei dicht zusammenliegende orangefarbene Linien, eine hellgrüne, zwei bläulich grüne, dicht neben einander, eine sehr hell purpurrothe und eine violette. Die Beobachtungen wurden mittelst eines Fernrohrs und eines dazu gehörigen Messapparats gemacht, und, um gewis zu seyn, dass der Funken immer an einer und derselben Stelle erschien, wurde dem Elektromagneten eine zweckmässige Einrichtung gegeben.
- 2) Funken, in gleicher Weise gezogen aus Zink, Kadmium, Zinn, Wismuth und Blei im geschmolzenen Zustand, gaben ähnliche Resultate; allein die Anzahl, Lage

<sup>1)</sup> Entnommen aus dem Phil. Mag. Ser. III Vol. VII p. 299.

und Farbe der Linien waren bei jedem Metalle auders, Die Erscheinungen sind so verschieden, dass man durch diese Gattung von Versuchen die Metalle leicht von einander unterscheiden kann. Eine der Abhandlung beigefügte Tasel zeigte die Lage und Farbe der Linien für die angewandten Metalle. Die Spectra vom Zink und Kadmium sind durch eine rothe Linie ausgezeichnet, welche in keinem Spectrum von den übrigen Metallen vorkommt.

- 3) Genau dieselben Erscheinungen zeigen sich, wenn aus diesen Metallen im flüssigen Zustande der Funke einer voltaschen Säule gezogen wird.
- 4) Aus Quecksilber wurde der voltasche Funke successiv gezogen im gewöhnlichen Vacuo einer Luftpumpe, im Torricelli'schen Vacuo, in Kohlensäure u. s. w.; allein immer waren die Resultate die nämlichen, wie im Fall der Versuch in Luft oder in Sauerstoffgas angestellt wurde. Das Licht entspringt also nicht aus einer Verbrennung des Metalls. Prof. W. untersuchte auch, mittelst eines Prismas, das Licht, welches die gewöhnliche Verbrennung dieses Metalls in Sauerstoffgas begleitet, und fand die Erscheinungen ganz verschieden von den obigen.
- 5) Da Fraunhofer gesunden hat, dass der gewöhnliche elektrische Funke, bei Untersuchung mittelst eines Prismas, ein Spectrum mit vielen hellen Querlinien liefert, so untersuchte Prof. W. die Erscheinungen bei verschiedenen Metallen, und fand dabei, dass diese hellen Linien je nach dem angewandten Metalle an Lage und Zahl verschieden sind. Läst man den Funken zwischen Kugeln von verschiedenen Metallen überspringen, so erblickt man gleichzeitig die Linien beider Metalle.
- 6) Darauf beschreibt er die sonderbaren Erscheinungen, welche man beobachtet, wenn man den voltaschen Funken zwischen Drähten aus verschiedenen Metallen, die mit der Säule verbunden sind, überspringen läst; und er schliest mit einer Uebersicht der verschiedenen Theorien, die zur Erklärung der Entstehung des

elektrischen Lichtes aufgestellt worden sind. Prof. W. folgert aus seinen Versuchen, das elektrische Licht entspringe aus der Verfüchtigung und Glühung (nicht Verbrennung) der wägbaren Substanz des Leiters selbst; ein Schlußs sehr ähnlich dem, zu welchem Fusinieri gelangt ist durch seine Versuche über die Fortführung wägbarer Stoffe durch elektrische Entladungen.

XII. Versuche über die gasverbindende VVirkung der Metalle; vom Dr. VV. C. Henry. (Aus dem Phil. Mag. Ser. III Vol. VI p. 354. Mit einigen Abkürzungen.)

Wie bekannt, hat Faraday neuerlich gezeigt, dass die von Döbereiner entdeckte Eigenschaft des Platinschwamms, Gase, mit einander zu verbinden, nicht von der Zertheilung oder Porosität der Masse herrührt, sondern dass sie auch Platten, sowohl von Platin als von Gold und Palladium, zukommt, sobald deren Oberfläche nur völlig von jeder fremdartigen Substanz gereinigt ist 1). In Folge dess nimmt Faraday an, jene Gasverbindung werde hervorgerufen theils durch statische Beziehungen der Gase zu den soliden Flächen, theils durch eine in unmerkliche Entfernung wirkende Anziehungskraft der letzteren. Der statische Zustand der zunächst an der Metallfläche liegenden Gasschicht, als völlig unabhängig von der Natur des festen Körpers, muss offenbar auf allen Metallen einen gleichen Grad von Verdichtung dieser Gasschicht hervorrufen; die von Faraday vorausgesetzte Anziehungskraft aber könnte nach der Natur des festen Körpers verschieden seyn, wiewohl noch kein experimenteller Beweis geliefert ist, dass Platin eine stärkere Anziehung zu den Gasen als die anderen Metalle besitze, vielmehr aus Magnus's Versuchen hervorgeht, dass Ei-

<sup>1)</sup> Annal. Bd. XXXIII S. 149.

sen, Nickel und Kobalt verschiedene Gase in bedeutendem Grade verschlucken oder verdichten.

Die folgenden Versuche (zum Theil unter Mitwirkung des Hrn. Ransome unternommen) wurden angestellt, um zu ermitteln, warum die anderen Metalle, in der Wirkung, Sauerstoff- und Wasserstoffgas zu verbinden, dem Platin nachstehen. Die Metalle wurden dabei in dem Grade von Reinheit und mechanischer Zertheilung angewandt, wie sie durch Reduction ihrer, aus den Salzen gefällten, Oxyde mittelst Wasserstoff erhalten werden 1).

Kupfer. Kupferoxyd, erhalten durch Glühen des salpetersauren Salzes, wurde in einer grünen Glasröhre, über der Weingeistlampe, durch einen Strom Wasserstoffgas reducirt. Als die Temperatur bis zur dunkeln Rothgluth gestiegen war, begann die Reduction unter dem von Berzelius beschriebenen lebhaften Glühen, das sich, selbst nach Fortnahme der Lampe, längs dem ganzen Pulver verbreitete. Das metallische Kupfer war leicht und schwammig, und erlitt an der freien Luft in gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung.

Ein Theil dieses Kupfers wurde in einer offenen Schale im Sandbade bis über 500° F. erhitzt, und ein Strom von Wasserstoffgas fortwährend darauf geleitet. Das Gas entzündete sich nicht, allein das Metall lief schnell an und bedeckte sich zuletzt mit schwarzem Oxyd. Genau dasselbe erfolgte, als das Metall ohne Wasserstoffgas erhitzt wurde.

<sup>1)</sup> Vorläusige Versuche hatten nämlich gezeigt, dass mechanisch zertheilte Metalle, z. B. Drehspäne von Kupfer und Eisen, Zinkfolie, eben so wie frisch geglühte und unter Quecksilber abgekühlte Buchsbaumkohle, und gepülvertes, successiv mit Alkali und Wasser behandeltes Glas, wenn in gekrümmten Röhren ein Strom von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnis über sie hinweggeleitet wurde, nicht eher eine Vereinigung dieser Gase bewirkten, als nahe beim

Kupferoxyd, aus dem schwefelsauren Salze durch Aetzkali gefällt und hinreichend gewaschen, wurde auf gleiche Weise reducirt, dann das erhaltene poröse Kupfer auf einer Platinscheibe langsam erhitzt und ein Strom Wasserstoffgas darüber geleitet. Wie zuvor überzog sich das Kupfer allmälig mit schwarzem Oxyd; als aber die Hitze fast zur Rothgluth gesteigert worden, begann das Pulver plötzlich zu glühen, und fuhr darin fort, selbst nach Wegnahme der Lampe, so lange der Wasserstoffstrom unterhalten ward.

Das fein zertheilte Kupfer wirkt also nicht direct wie Platin. Bei jeder Temperatur unterhalb der, bei welcher das Oxyd reducirt wird, ist seine Verwandtschaft zum Sauerstoff größer als die des Wasserstoffs; steigt aber die Hitze über den Punkt, bei welchem das Oxyd durch Wasserstoffgas reducirbar ist, so tritt das Oxyd seinen Sauerstoff an den Wasserstoff ab, und wird glühend. Die Fortdauer des Glühens nach Entfernung der Lampe hängt ab von einer Folge wiederholter Reductionen und Reoxydationen; und es ist nicht das metallische Kupfer, sondern das Kupferoxyd, welches die Verbrennung des Wasserstoffs und die stille Wasserbildung be-Als fernerer Beweis hievon muss noch hinzugefügt werden, dass Kupseroxyd, aus dem Nitrate dargestellt, sich eben so verhielt wie das auf dem zweiten Wege dargestellte Kupfermetall.

Bleiz, erhalten als dunkelgraues Pulver, von dem aus Bleizucker gefällten Oxyd durch Reduction mittelst Wasserstoffgas, wurde an offener Luft in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Es verwandelte sich in Oxyd, bald mit, bald ohne Funkensprühen, und bei stärkerer Hitze wurde das Oxyd an der Obersläche reducirt, während die entfernteren Theile sich rötheten und höher oxydirten.

Siedpunkt des Quecksilbers. Alle diese Substanzen wirkten bei einer und derselben Temperatur.

Kobalt, dargestellt aus oxalsaurem Kobaltoxyd (nach Thomson's Vorschrift aus Zaffer bereitet) durch Glühen in einer Retorte, war nicht pyrophorisch, und ehen so wenig entzündete es einen auf dasselbe geleiteten Wasserstoffgasstrom. Als es erhitzt wurde, doch lange nicht zur sichtbaren Rothgluth, gerieth es in's Glühen und verwandelte sich in Oxyd; in diesem Zustand konnte durch einen darauf geleiteten Strom Wasserstoffgas, ohne Hülfe äußerer Wärme, das Glühen beliebig lang unterhalten werden.

Kobaltoxyd wurde bei schwacher Rothgluth in einer Röhre durch Wasserstoffgas reducirt, was ohne Erglühen von Statten ging, und dann eine Portion des erhaltenen pyrophorischen Metalls schnell auf eine Platinscheibe unter einen zuvor dahin gerichteten Wasserstoffgasstrom gebracht. Das Metall wurde augenblicklich glühend, und fuhr, ohne Mithülfe äußerer Wärme, darin fort, so lange das Wasserstoffgas darüber strömte. Das Product am Ende des Versuchs war wiederum Oxyd.

Nickel, erhalten aus dem durch Glühen des salpetersauren Salzes dargestellten Oxyd durch Reduction in einer Röhre mittelst Wasserstoff, war nicht pyrophorisch, wirkte auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft auf einen Strom Wasserstoffgas. Bei gelinder Erhitzung verhielt es sich im Ganzen wie das Kobalt. Ohne Wasserstoffgas an der Luft erhitzt, glühte es auf kurze Zeit und verwandelte sich dabei in Oxyd. Endlich wurde Nickeloxyd auf eine Platinscheibe gelegt und ein Wasserstoffgasstrom darauf geleitet. Es wurde glühend, und blieb es, so lange das Gas darüber strömte.

Das Nickel verhält sich also in jeder Hinsicht wie das Kobalt, wiewohl Dulong und Thénard, so wie Mitscherlich (Lehrbuch, Bd. I S. 216) dasselbe (in Schwammform) ganz dem Platin an die Seite stellen.

Eisen. Das durch Glühen von oxalsaurem Oxyd in einer Retorte erhaltene pyrophorische Eisen wurde

an der Luft in einem Strom Wasserstoffgas ohne äußere Wärme glühend, und ein Ring vom Pulver, nahe an der Oeffnung, aus der das Gas hervortrat, blieb es, so lange der Strom unterhalten ward. Dicht an diesem Ring ward das Pulver schwarz, weiterhin roth. Zuletzt ward das Glühen so lebhaft, daß sich das Gas entzündete. Nach Beendigung des Versuchs war das Product hauptsächlich rothes Eisenoxyd. Als man dieses wiederum erhitzte, ward es, bei seiner Reductionstemperatur, an den Punkten seiner Berührung mit dem Wasserstoffgase glühend, und entzündete nach wenigen Minuten das Gas.

Silber. Im Gegensatz zum Ergebnis der vorhergehenden Versuche wurde Silberoxyd, erhalten aus dem salpetersauren Salze durch ätzendes Kali, auf der Platinplatte an offener Lust in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Es reducirte sich sogleich und das Metall erlitt keine weitere Veränderung; als diess aber stark erhitzt wurde, entzündete es das Wasserstoffgas, ohne selbst jedoch glühend zu werden.

Aus den obigen Versuchen erhellt, dass die oxydir-Baren Metalle (mit Einschluss des Nickels) im Zustande einer Zertheilung, in welchem sie ungehindert ihre Verwandtschaften ausüben können, bei keiner Temperatur eine directe Vereinigung des Wasserstoffgases mit freiem Sauerstoffgase herbeiführen, indem vielmehr ihre eigene kräftige Verwandtschaft zum Sauerstoff die schwächere des Wasserstoffs zu demselben Körper überwältigt, und so eine Oxydation des Metalls statt einer Bildung von Wasser veranlasst: ferner geht hervor, dass die Oxyde dieser Metalle mittelst ihres Sauerstoffs die Verbrennung des Wasserstoffs bewirken, und dabei durch frischen Sauerstoff aus der Atmosphäre augenblicklich wieder erzeugt werden. Das fortwährende Glühen, welches sich dabei zeigt, obwohl dem Anscheine nach mit dem des Platins einerlei, erweist sich als eine Reihe abwechselnder Reductionen und Reoxydationen (apalog, wie man annimmt, dass bei der Schwefelsäurefabrikation das Salpetergas unablässig Sauerstoff zu der schwesligen Säure führt):

Im Zustande einer compacteren Aggregation bewirken diese Metalle freilich eine Vereinigung der Gase, aber nur in einer dem Siedpunkt des Quecksilbers nahe kommenden Temperatur. In diesem Zustand ist die Verwandtschaft dieser Metalle zum Sauerstoff geschwächt, und so der Wasserstoff in den Stand gesetzt, bei einer Temperatur von etwa 650° F. jene stärkere Anziehung zum Sauerstoff auszutiben, welche er, auf fein zertheiltes Metall oder auf Oxyd geleitet, erst nahe bei anfangender Rothgluth äußert.

Endlich ist es wahrscheinlich, dass die Sauerstoffund Wasserstofftheilchen an der Obersläche des Eisens
und Kupfers so gut in die zu ihrer Vereinigung nöthigen
Abstände gebracht sind als an der des Platins, dass
aber ihre Verbindung an dem oxydirbaren Metall durch
die stärkere Verwandtschaft der Theilchen dieses zum
Sauerstoff verhindert wird. Unterstützt wird diese Ansicht durch die von Faraday wahrgenommene Unwirksamkeit selbst des Platins auf ein Gemisch von Chlor- und
Wasserstoffgas, die sich doch auf anderem Wege viel
leichter verbinden als Sauerstoff und Wasserstoff. Sehr
wahrscheinlich entspringt diese Unwirksamkeit aus der
störenden Verwandtschaft des Platins zum Chlor. Aehnlich verhält es sich mit einigen Gasen.

Die Fähigkeit gewisser Gase, die Wirkung des Platins auf Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff zu schwächen oder ganz zu vernichten, ist schon vor mehren Jähren vom Dr. Henry einer ähnlichen Störung durch eine widerstrebende Verwandtschaft zugeschrieben worden 1). In diesem Aufsatz ist gezeigt, dass nur diejenigen Gase diese sonderbare Fähigkeit besitzen, die im

<sup>1)</sup> Philosoph. Transact. f. 1824.

Stande sind, sich, unter dem Einstus des Platins, entweder bei gewöhnlichen oder mässig erhöhten Temperaturen mit dem Sauerstoff zu verbinden. Kohlenoxydgas z. B., welches, wenn ein halbes Volum desselben zu einem Volum einer Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff gesetzt wird, die Wirkung des Platinschwamms verhindert, verbindet sich bekanntlich, von diesen Schwamm berührt, in gewöhnlicher Temperatur langsam mit Sauerstoff, und rasch bei einer Hitze von 300° bis 340° F. Es ist daselbst auch gezeigt, dass die Verwandtschaft des Kohlenoxyds zum Sauerstoff die des Wasserstoffs zum Sauerstoff innerhalb eines beträchtlichen Temperatur-Intervalls bedeutend übersteigt. » Als Kohlenoxvd- und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen, gemischt mit so viel Sauerstoff als bloss zur Sättigung eines dieser Gase erforderlich war, in Berührung mit Platin bis 340° erhitzt wurden, verbanden sich vier Fünftel des Sauerstoffs mit dem Kohlenoxyd und nur ein Fünftel mit dem Wasserstoff. « Ein ähnliches Verhältnis zwischen den Affinitäten des Kohlenoxyds und Wasserstoffs zum Sauerstoff wurde bei deren langsamen Verbindung mit diesem Körper in gewöhnlichen Temperaturen beobachtet. Sauerstoff, welcher sich mit dem Kohlenoxyd verbunden hatte, verhielt sich zu dem mit dem Wasserstoff vereinigten, dem Volum nach, ungefähr wie 5 zu 1.«

Die Unhaltbarkeit der meisten früher ersonnenen Hypothesen zur Erklärung dieser Klasse von Erscheinungen, ist genügend von Faraday dargethan. Es giebt jedoch eine, die, obwohl von einigen der ausgezeichnetsten deutschen Chemiker angenommen, dennoch ihm entgangen zu seyn scheint. Wie Döbereiner nämlich angiebt, absorbirt das Platin ') viele Volume sowohl vom Sauerstoffgas als vom Wasserstoffgas, besonders von letzterem. 100 Gran absorbirten z. B. 20 Kubikzoll Wasserstoff, oder, dem Volume nach gerechnet, das 745fache

D. h. das sogenannte Suboxyd; Schweigg. Journ. Bd. XXXVIII S. 322.

von diesem. Nur 5 Kubikzoll sollen von diesem zur Bildung von Wasser verbraucht seyn, die übrigen 15 aber condensirt, durch eine ähnliche', aber weit stärkere Action als die der Kohle. Die bei dieser ungeheuren Absorption entwickelte Wärme soll vollkommen hinlänglich seyn, das Metall in's Glühen und das Gas, bei Gegenwart von Sauerstoff, zum Entslammen zu bringen. Auch Mitscherlich (Lehrbuch d. Chemie, Bd. I S. 226 und 394) bält die Wirkung der Kohle, vermöge welcher sie Schwefelwasserstoff und Sauerstoff rasch verbindet, von gleicher Art mit der des Platins auf andere Gasgemische. Andere Experimentatoren behaupten dagegen, das Platin übe keine Wirkung auf reines Sauerstoffgas oder reines Wasserstoffgas aus 1). Es schien daher von Wichtigkeit die Wirkung des Platins auf einfache Gase mit der ähnlichen der Kohle durch neue Versuche zu vergleichen.

Hiezu wurde Buchsbaumkohle gewählt, die bis zur Rothgluth erhitzt und vor der Einführung in die Gase in Quecksilber abgekühlt worden war. Die Resultate stimmten mit denen von Saussure, ausgenommen beim Schwefelwasserstoffgase, von dem weit mehr, als dieser Physiker angiebt, absorbirt wurde, nämlich, dem Volume

nach, das Ein-und-achtzigfache.

Platin, in Form von Schwamm oder Thonkugeln, in die einzelnen, über Quecksilber abgesperrten Gase gebracht, bewirkte keine Volumsverringerung derselben; im Gegentheil war in den meisten Fällen eine Vergrößerung zu bemerken, entsprechend dem Volum des Platinpräparats. Nur in einigen Fällen war, nach ein Paar Tagen, beim Wasserstoffgase eine sehr geringe Absorption (‡ Kubikzoll von 5 Kubikzoll) wahrnehmbar; aber in keinem Versuche war beim Sauerstoffgase eine meßbare Absorption zu bemerken. Selbst Ammoniak-, Chlorwasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas, die so schnell und reichlich von der Kohle absorbirt werden, erlitten nicht die geringste Volumsveränderung durch das Platin, wie es auch schon von Thénard (Traité de chimie, 6me edit. T. II p. 623) beobachtet worden ist.

Diese Unwirksamkeit des Platinschwamms ist unvereinbar mit den von Liebig beschriebenen Eigenschaften des Platinschwarzes, wiewohl derselbe es für nichts an-

<sup>1)</sup> De la Rive'und Marcet, Ann. de chim. T. XXXIX p. 328 und Faraday's Abandlung, §. 567 (Ann. Bd. XXXIII S. 150).

deres als reines Platinmetall im Zustande außerordentlicher Zertheilung hält 1). Die folgenden Versuche machen es indess wahrscheinlich, dass das Platinschwarz von Liebig, wenn auch nicht blosses Platinsuboxyd, doch entweder ein Gemisch von Suboxyd und Metall, oder wemigstens von Metall mit Sauerstoff im Zustande der Adhäsion ist, und dass die Absorption von Wasserstoff hauptsächlich von dessen Umwandlung in Wasser herrührt.

5 Gran Platinschwarz, nach Liebig's Vorschrift bereitet, wurden in eine Glasröhre eingestampft, und durch, einen beliebig herausziehbaren Kork vor dem Quecksilber geschützt, mit dem es sich sonst rasch amalgamirt. Die Röhre wurde dann mit Quecksilber gefüllt, umgekehrt, und nun eine abgemessene Menge Wasserstoffgas hineingelassen. Nachdem durch Fortziehung des Korks das Platinschwarz mit dem Gase in Berührung gebracht worden, fand eine rasche Absorption des letzteren statt, unter sichtbarer Ablagerung von Feuchtigkeit. Nach beendigter Wirkung waren 0,49 Kubikzoll Wasserstoffgas verschwunden. Angenommen, dass diese Absorption ganzlich von Wasserbildung herrührte, müssten 5 Gran Platinschwarz 0,245 Kubikzoll Sauerstoff enthalten haben.

Dieselbe Menge Platinschwarz, zu 0,72 Kubikzoll Kohlenoxydgas gebracht, verminderten dieses auf 0,61, welche, mit Kali gewaschen, 0,19 zurückließen. Folglich waren 0,42 Kubikzoll Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt, und dazu waren 0,21 Kubikzoll Sauerstoff erforderlich, eine Zahl, die so nahe als man es nur erwarten kann, mit der in dem vorhergehenden Versuch

übereinstimmt 2).

Allein, selbst durch die Annahme, das Liebig'sche Platinschwarz sey nichts anderes als sein zertheiltes Platinmetall, erklärt sich nicht, warum Platinblech oder Pla-

<sup>1)</sup> Diese Annal. Bd. XVII S. 110, auch Döbereiner in Bd. XXXI S. 512.

<sup>2)</sup> Bei einigen, seitdem mit dem Platinschwarz gemachten Versuchen wurde dessen verbindende Kraft in keinem Grade durch die Gegenwart fremder Gase geschwächt. In einer Knallmi-schung von Sauerstoff und Wasserstoff, welcher ein gleiches Volum entweder von Kohlenoxyd, oder ölbildendem Gase oder selbst von Schwefelwasserstoffgas zugesetzt worden war, kam das Pulver augenblicklich in's Glühen und bewirkte eine rasche Verbrennung des Gasgemisches; eben so verhielt es sich in einer blossen Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff.

tinschwamm Gase vereint, ohne sie einzeln für sich in wahrnehmbarer Menge zu absorbiren. Faraday's Theorie, was wenigstens ihre beiden Hauptgrundsätze betrifft, stellt immer noch die genügendste Erklärung dar, die bisher von dieser Klasse von Erscheinungen gegeben worden ist. Was die statischen Relationen zwischen den Gasen und den an sie gränzenden festen Körpern betrifft, so steht sie im vollen Einklang mit den analytischen Deductionen Laplace's 1), und in Betreff der Anziehungskraft der starren Körper, vermöge der sie an ihrer Oberfläche Gase mit einander verbinden, so lassen sich den zahlreichen, schon von Faraday selbst angeführten Thatsachen noch mehre von Mitscherlich (Lehrbuch, Bd. I. S. 397) erwähnte hinzufügen.

Es giebt jedoch in Faraday's Schlüssen einen Punkt, dessen Triftigkeit noch zweiselhaft erscheint. Bei Erwägung des gegenseitigen Verhaltens gemischter Gase, pslichtet er der Lehre von Dalt on in ihrer ursprünglichen Form bei, in der sie behauptet, dass die Theilchen eines Gases keine Abstosung auf die eines anderen ausüben. Allein diese Lehre ist kurz nach ihrer Aufstellung in den » Manchester Memoirs « stark bestritten worden; und unter den ihr gemachten Einwürsen sind einige von Dalton selbst als tristig genug anerkannt worden, um ihn in seinem » Neuen System, « bei Behandlung desselben Gegenstandes, zu den Ausspruch zu veranlassen, »das sich die Erscheinungen bei gemischten Gasen ohne das Postulat einer gegenseitigen Inelasticität ihrer Theilchen erklären lassen (New System, p. 189 und 162).

Wenn Wärme die einzige Ursache der Abstoßung ist, wie es Laplace's Theorie von den elastischen Flüssigkeiten voraussetzt, so wird offenbar die Annahme unmöglich, es sey die Wärme-Atmosphäre, welche die Atome eines Gases A umgiebt und ihre gegenseitige Abstoßung hervorruft, indifferent gegen die Wärme, welche mit den Atomen des Gases B verknüpft ist. Bei Anwendung des Calcüls auf das Verhalten von Gasgemischen, und von Gemischen aus Gasen und Dämpfen, ver-

<sup>1)</sup> La densité du gaz contenu dans un vase est partout la même, excepté dans les points très voisins à une distance égale ou plus petite que le rayon de lu sphère d'activité sensible des forces attractives et-répultives. — Méc. célest. Livr. XII §. 1 Tom. V p. 93 auch 105.

wirst Laplace daher die vorausgesetzte Abwesenheit der. Abstossung zwischen Theilchen verschiedener Gase als theoretisch unwahrscheinlich und als unvereinbar mit bekannten Erscheinungen 1). Endlich scheint die Annahme von Abstoßungskräften zwischen ungleichartigen so gut wie zwischen gleichartigen Gasatomen wesentlich nöthig zur Aufrechthaltung der Schlüsse von Faraday (S. Abhandlung, §. 630). Denn der »Mangel an Elasticitätskraft« wird daselbst angegeben, veranlasse eine theilweise Vereinigung »vermöge der Entfernung eines Theils der Kraft (von welcher ihre Elasticität abhängt), welche sonst in der Masse der Gase sich deren Verbindung widersetzt.« Wären die Sauerstofftheilchen nicht elastisch oder repulsiv gegen die benachbarten Wasserstofftheilchen, so könnte die Elasticität keine der Verwandtschaft widerstrebende Kraft seyn, und die Verringerung der Elasticität oder Repulsion durch die Wirkung des Platins könnte nicht die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff hervorrufen 2).

- 1) Cette hypothèse est bien peu naturelle, elle est d'ailleurs contraire à plusieurs phénomènes. Méc. célest. T. V p. 109 et 110 lier. XII §. 5.
- 2) Als Beweis, dass die Repulsion zwischen den Theilchen verschiedener Gase eine der chemischen Vereinigung widerstrebende Kraft sey, ist bemerkenswerth, dass von solchen Gasen, die sich freiwillig, bei bloser Vermischung, verbinden, eins oder beide gewöhnlich zur Klasse derjenigen gehören, welche schon tropfbar flüssig gemacht worden sind, und in welchem also die Repulsivkraft zwischen den Atomen am wenigsten stark ist.

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

I. Bemerkungen über den Ursprung der Meteorsteine, besonders in Beziehung auf den Aufsatz von Berzelius in diesen Annalen, Bd. XXXIII S. 1 und 113;

con K. E A. con Hoff.

Zu Erklärung des Ursprungs der Meteorsteine sind verschiedene Hypothesen ersonnen worden, von denen drei vor anderen Beachtung verdienen.

Die eine: dass sie kosmischen Ursprungs seyen, und zwar entweder Bruchstücke zertrümmerter Planeten, oder selbst kleine planetarische Körper, die, im freien Weltraume schwebend und umlaufend, wenn sie in den Anziehungsbereich der Erde kommen, auf dieselbe herabfallen, oder endlich Haufen von lockeren Stoffen (Urmaterie aus der die Planeten entstehen), hat zuerst Chladniaufgestellt.

Die zweite: dass sie Auswürflinge des Mondes seyen, ist, nachdem Laplace und Olbers die Möglichkeit eines solchen Ursprungs mathematisch dargethan hatten, von dem Freiherrn von Ende wissenschaftlich ausgeführt, und ganz neuerlich von Benzenberg und von Berzelius vertheidigt worden.

Die dritte: dass sie atmosphärischen Ursprungs seyen, d. i. in der Erdatmosphäre aus derselben angehörenden gasförmigen Stoffen gebildet würden, ist von Mehreren, und neuerlich von Egen und Butler angenommen worden.

Einige andere, mehr oder weniger paradoxe Meinungen: dass Meteorsteine durch Blitzschläge veränderte Steine der Erdobersläche, oder Auswürslinge der Erd-

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

vulkane, oder gar der Erdpole seyen, haben sich allzu wenig begründet gezeigt, als dass man ihnen serner einige Ausmerksamkeit zu widmen Ursache hätte.

Butler's Aussatz gab mir Veranlassung einige Bemerkungen über denselben, und über den Ursprung der Meteorsteine überhaupt in diesen Annalen ') zu liesern. Damals war mir die Arbeit von Berzelius über diesen Gegenstand noch nicht bekannt. Dieser große Chemiker erklärt sich nun für den lunarischen Ursprung der Meteorsteine, aus Gründen, welche er in den chemischen Bestandtheilen und den oryktognostischen Kennzeichen dieser Körper sindet, und leiht so den Anhängern dieser Hypothese, welche sie, wie Ende und Benzenberg, auf mathematischen Grundlagen erbaut haben, eine neue Stütze.

Die von Berzelius gegebene Darstellung hat mich nun zwar ausserordentlich angezogen, aber einige Zweifel, die sich mir dabei aufdringen, haben mich doch veranlasst, mir alle bei der merkwürdigen Erscheinung der Meteorsteinfälle zu heachtenden Umstände, im Einzelnen sowohl als in ihrer Vereinigung nochmals recht klar zu machen, um mir eine möglichst wohl begründete Ansicht davon zu bilden. Diese wage ich um so mehr hier umständlich niederzulegen und der öffentlichen Prüfung zu unterwersen, als aus dem, was ich in meinen Bemerkungen über die Butler'sche Hypothese davon auf eine mir jetzt unzureichend erscheinende Weise geäussert habe, vielleicht - wiewohl mit Unrecht - gefolgert werden könnte, ich selbst sey allein der Hypothese vom atmosphärischen Ursprunge der Meteorsteine zugethan. Parties of Section 1

Das Wesentliche der Gründe, welche Berzelius für den Ursprung der Meteorsteine aus dem Monde als

<sup>1)</sup> Bd: XXXIV: 8:851.

Auswürflinge desselben anführt, läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen.

- 1) Die Meteormassen sind mit metallischem Eisen durchsetzt, oder bestehen ganz aus solchem. Alles Eisen von lufthaltigem Wasser durchsetzt rostet (oxydirt sich), was auf der Erde immer geschieht. Das metallische Eisen in den Meteorsteinen muß also irgend weher kommen, wo es kein Wasser giebt; auf dem Monde giebt es, wie wir vermuthen müssen, kein Wasser; dort also nur kann Eisen metallisch (nicht oxydirt) bleiben; also können die Meteorsteine aus dem Monde kommen.
- 2) Die meisten Meteorsteine sind einander in der Zusammensetzung ihrer Bestandtheile so ähnlich, als wenn sie von Einem Berge (Einer Felsmasse) herrührten; nur wenige werden von abweichender Beschaffenheit gefunden. Auf der Erde sind verschiedene Gemenge von Mineralien enthalten und an verschiedene Orte vertheilt. Eben so kann es auch auf anderen Welfkörpern seyn, also auch auf dem Monde; daher können verschiedene Gemenge vom Monde herabkommen, wenn sie aus verschiedenen Gegenden dieses Weltkörpers herrühren.
- 3) Am leichtesten können vom Monde ausgeworfene Kürper auf die Erde treffen, wenn sie gerade vom Mittelpunkte (oder wenigstens von demselben nahe gelegenen Stellen) der uns fortwährend zugewendeten Mondesseite ausgeschleudert werden. Die dort vorherrschende Felsart wird daher die meisten Meteorsteine liefern; daher werden die meisten sich ähnlich seyn. Auswürflinge von anderen Gegenden des Mondes fliegen nicht in so direct gegen die Erde gerichteten Linien; daher gelangen sie seltener in den Anziehungsbereich derselben, und diese sind vielleicht die, welche aus anderen Felsarten bestehen als jene die Mehrzahl bildenden. Sollte vielleicht, sagt Berzelius, gar die Menge des Nickel-Eisens in dieser Seite des Mondes die Ursache seyn, dass er der Erde immer dieselbe Seite zukehrt, inden die magneti-

sche Anziehungskraft der Erde vorzugsweise auf diese Seite wirkt, und weniger oder nicht auf die andere, die vielleicht kein Nickeleisen enthält?

- 4) Wenn man die Meteorsteine als Felsarten betrachtet, so sind sie von denen der Erde sehr verschieden. Der Reichthum an Talkerde, welche überall vorwaktender Bestandtheil ist, die Seltenheit der Kieselerde, und der unbedeutende Gehalt an Silicaten von Thonerde und Alkali zeichnen die Meteorfelsarten aus. Auf der Erde verhält es sich umgekehrt; hier ist die Kieselerde überwiegend, und Silicate von Thonerde und Alkali sind überall die hauptsächlichsten Gemengtheile; die Talkerde kommt sparsam vor.
- 5) Die Meteorsteine scheinen nicht, wie unsere terrestrischen vulkanischen Producte, im geschmolzenen Zustande ausgeworfen worden zu seyn, sondern ruhig und
  langsam gebildet, indem sie gesprungen gewesen zu seyn
  scheinen, und die Sprünge sind mit einer andern, mehrentheils' dunkeleren Steinart angefüllt.
- 6) Den Olivin will Berzelius nicht für ein vulkanisches Gestein gelten lassen (weil er schwerslüssig ist), sondern für ein präexistirendes, nur in die slüssige Lava eingewickeltes Mineral. Anders ist er in den Meteorsteinen vorhanden, indem er da gleichsörmig mit den übrigen Bestandtheilen gemengt ist.
- 7) Der Meteorstein von Alais ist eine in ihrer (vormaligen) Heimath verwitterte und zersetzte Felsart.
- 8) Die Meteorsteine von Stannern, Jonzac und Juvenas kamen aus einer andern Mondesgegend als die übrigen, von denen sie sehr verschieden sind. Sie enthalten kein gediegenes Eisen, und machen ein Aggregat aus von deutlich unterscheidbaren Mineralien, und das Talkerdesilicat ist nur zu einer ganz unbedeutenden Quantität darin enthalten. Dagegen enthalten sie, außer etwas Schwefeleisen, Silicate von Kalk, Thonerde und Eisenoxydul, auch enthalten sie Chrom u. s. w.

Die chemischen Untersuchungen, eines Berzelius haben einen so entschiedenen Werth, dass selbst das Preisen derseiben, wenigstens durch mich, unverzeihliche Anmassung seyn würde.

Aber die Frage darf aufgeworfen werden: Ob die als Resultat der chemischen Untersuchung sich zeigende Zusammensetzung und Beschaffenheit der Meteorsteine, ob ferner ihr oryktognostischer Charakter und ihre physischen Eigenschaften, und endlich, ob die Erscheinungen, die wir bei ihrem Herabfallen wahrnehmen, einen Grundabgeben, oder selbst nöthigen, sie aus dem Monde herzuleiten, und jede andere Ansicht von ihrer Entstehung zu verwerfen?

Die Bestandtheile der Meteorsteine, sowohl nach ihren empirischen und physischen Kennzeichen als durch die Zerlegung in einfache Stoffe dargestellt, sind ihnen nicht ausschließlich eigen, sondern finden sich sämmtlich in den Massen wieder, aus denen unsere Erdrinde zusammengesetzt ist.

Das metallische Eisen allein macht hiervon eine Ausnahme, da dieses in dem von uns untersuchten Theileder Erdrinde bis jetzt noch nicht gefunden worden ist.

Die Talkerde ist in mehreren Felsarten der Erde in reichlicher Menge vorhanden, und die Kieselerde fehlt dagegen in anderen eben sowohl als die Silicate von Thonerde und Alkali.

Der oryktognostische Charakter des Gesammtgemenges der Meteorsteine, dieselben als Felsart betrachtet, ist allerdings verschieden von allen bis jetzt auf der Erde gefundenen Felsarten. Aber die Art der Mengung, welche die Meteorsteine zeigen (die Gediegen-Eisenmassen ausgenommen) ist doch dieselbe wie sie bei mehreren Felsarten der Erde erscheint, nämlich die körnig-krystallinische. Nur dasselbe Gemenge derselben mineralo-

gisch einsechen Substanzen ist auf der Erde noch nicht gefunden worden.

Wir finden also bei den Meteorsteinen Achnlichkeiten mit und auch Verschiedenheiten von den anorganischen Massen, aus denen die Erdrinde besteht. Die
Achnlichkeit besteht darin, dass alle einsachen Stoffe, und
einige Mischungen derselben zu mineralogischen Arten,
in den Meteorsteinen dieselben sind, die wir in der Erdrinde finden. Die Verschiedenheit besteht darin, dass in
den ersteren die aus den chemisch einsachen Stoffen gebildeten mineralogisch einsachen Substanzen zu einem Gemenge vereinigt sind, dessen Gleiches auf der Erde nicht
gefunden wird; dass in diesem Gemenge sich das Eisen
im metallischen Zustande besindet, und dass manche Meteormassen blos aus Eisen in diesem Zustande bestehen,
in welchem es auf der Erde noch nicht gefunden worden ist.

Diese Verschiedenheit der meteosischen Massen von allen jetzt bekannten terrestrischen leitet allerdings zunächst auf die Vermuthung, dass die meteorischen Massen vor ihrem Herabfallen nicht der Erde angehört haben.

Da aber ihre übrige Beschaffenheit den Charakter nicht nur eines Minerals, wie bei den Gediegen-Eisenmassen, sondern auch einer Felsart, wie bei den Meteorsteinen, trägt: so ist auch die weitere Vermuthung zulässig, ja natürlich, dass sie vorher einem, im wesentlichen wie der seste Theil des Erdballs gebildeten Körper angehören konnten.

Der Mond ist der der Erde am nächsten stehende Weltkörper, welchem man eine ähnliche Bildung aus ähnlichen Stoffen wie diese zuschreiben darf.

Dass eine gewisse gegebene Kraft, Körper aus dem Monde so weit hinwegzutreiben vermag, dass sie mehr von der Erde als von dem Monde angezogen werden, ist aus physischen Gesetzen mathematisch erwiesen.

Dass auf dem Monde vulkanische Thätigkeit vorhän-

den ist, der man eine solche Kraft zutrauen kann, ist wenigstens nicht unwahrscheinlich, sondern selbst durch einige Erscheinungen angedeutet.

Sehr sinnreich ist jedenfalls die von Berzelius aufgefasste Vorstellung, dass die meisten die Erde erreichenden Meteormassen, - wenn sie nämlich aus dem Monde kommen — aus einer dem Mittelpunkte der uns zugewendeten Mondseite nahe gelegenen Gegend kommen müssen, also aus einem beschränkten Bezirke, in welchem gar wohl eine einzige Felsart die vorherrschende seyn kann, und dass desswegen die Mehrzahl der bis jetzt bekannt gewordenen Meteorsteine aus einem sehr ähnlichen mineralischen Gemenge besteht; dass hingegen die von einer vom Mittelpunkte der uns zugewendeten Mondseite beträchtlich entfernten Gegend aus einer anders beschaffenen Gebirgsformation stammenden, nicht in gerader Richtung auf die Erde fliegen, daher seltener zu uns gelangen, und dass daher nur sparsam solche Meteorsteine gefunden werden, die nicht die Kennzeichen der Mehrzahl haben.

Unbemerkt darf indessen Folgendes hier nicht bleiben. Die größte Stütze der Hypothese vom lunarischen Ursprunge der Meteorsteine ist unstreitig die mathematisch erwiesene Möglichkeit, dass Körper vom Monde bis in den Anziehungsbereich der Erde getrieben werden können. Aber die Rechnung, mittelst welcher dieses dargethan wird, ist auf die Voraussetzung gestellt, dass Mond und Erde feststehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall. und die Bewegung des Mondes um die Erde und um die Sonne bleibt auch den Auswürflingen des ersteren mitgetheilt. Diese werden daher eine elliptische Bahn um die Erde beschreiben, in welcher sie nur in dem Falle auf die Erde selbst gelangen können, wenn ihr Perigeum in die Erde oder wenigstens in die Atmosphäre derselben fällt. Da dieses aber nach Wahrscheinlichkeit nur bei einem geringen Theile derselben der Fall seyn

wird, so werden von allen vom Monde ausgeworfenen Massen nur sehr wenige bis auf die Erde gelangen. Da nun aber die Meteorsteinfälle so häufig vorkommen, so müste der Mond, wenn dieser sie lieferte, allmälig sehr viel von seiner Masse verlieren 1).

Es ist nicht zu längnen, dass, ungeachtet dieser letzteren Bemerkung, alle im Vorhergehenden zusammengestellten Umstände die Vermuthung, dass die Meteorsteine und die aus der Lust herabfallenden Massen gediegenen Eisens aus dem Monde kommen können, allerdings unterstützen.

Um aber zu beurtheilen, ob es sogar nothwendig ist den Ursprung dieser Massen allein aus dem Monde herzuleiten und jede andere Ansicht von Entstehung derselben zu verwerfen, muß man auch diejenigen Umstände näher prüfen, welche unter den zu Unterstützung der Hypothese benútzten selbst noch hypothetisch sind.

Dahin rechne ich folgende:

Das Eisen, sagt die Hypothese, kann gediegen nur aus dem Monde kommen, weil es dort nicht oxydirt wird, da der Mond keine Atmosphäre und kein Wasser hat, aus welchen das Eisen Sauerstoff absorbiren kann. Nun wird wirklich dem Monde eine der terrestrischen ähnliche Atmosphäre abgesprochen; und, ob Wasser auf dem Monde in solchen Verhältnissen wie auf der Erde besteht, ist wenigstens nicht ausgemacht. Indessen wissen wir nicht, ob der Mond nicht vielleicht unter festen Bedeckungen oder auf der von uns ewig abgewendeten Seite Wasser enthält. Ferner finden wir, dass in den Bestandtheilen derjenigen Meteormassen, die nicht bloss aus gediegenem Eisen bestehen, der Oxydationsprocess vor sich gegangen ist. Sind daher diese Körper aus dem Monde gekommen, so muss auch auf diesem der Oxydationsprocess vor sich gehen, folglich dort eine Absorption von Sauerstoff stattfinden, folglich der Sauerstoff dort 1) S. Olbers in v. Zach monatl. Correspondenz, Bd. 7 S. 159.

vorhanden seyn und wirken. Es bleibt hiernach immer noch in dem Vorkommen des gediegenen Eisens auf dem Monde Vieles unerklärt; und wenn man diesem Punkte der Hypothese die Hypothese entgegensetzen wollte, das vielleicht auch im Erdballe, aber in einer bis jetzt von Menschen noch nicht aufgeschlossenen Tiefe, gediegenes Eisen befindlich seyn könne, so würde man eine solche Vermuthung auch nicht für verwegen ansehen dürsen.

Weiter ist zwar die Möglichkeit, dass Körper aus dem Monde mit der ersorderlichen Krast weggeschleudert und in den Bereich der Anziehung der Erde getrieben werden können, nicht nur nicht zu läugnen, sondern selbst mathematisch dargethan. Aber dass eine solche Krast auf dem Monde in der That wirke, dass ist doch noch kein Ersahrungssatz, sondern ebenfalls nur Hypothese. Der Umstand, dass auf dem Monde vulkanische Bildungen von beträchtlicherer Größe wahrgenommen werden als sich auf der Erde zeigen, unterstützt diese Vorstellung zwar, möchte sie aber doch noch nicht vollständig und genügend erweisen.

Giebt man aber auch zu, das die chemische und physische Beschaffenheit der Meteorsteine und der aus der Lust gefallenen Gediegen-Eisenmassen, und das alle im Vorhergehenden angegebenen Umstände die Vorstellung von dem lunarischen Ursprunge dieser Massen begünstigen, betrachtet man auch die so eben gegen diese Hypothese aufgestellten Zweisel als unbedeutend; so bleibt doch noch die Frage zu erörtern, ob auch die mit dem Fallen der Meteorsteine verbundenen Erscheinungen diese Vorstellung auf gleiche Weise unterstützen.

Dieser Vorstellung zufolge sind die Meteorsteine-Felsarten der Mondgebirge, die als Bruchstücke von ihren natürlichen Lagerstätten losgerissen und als feste Massen weggeschleudert werden. Sie können daher entweder in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit auf die Erde fallen, wie eine abgeschossene Kanonenkugel in derselben Beschaffenheit, in welcher sie aus dem Geschütze flog, an ihr Ziel gelangt, oder sie erleiden während ihres Fluges durch den zwischen dem Monde und der Erde befindlichen Raum eine Veränderung.

Die Beschaffenheit der Meteorsteine, wenn man sie als Bruchstücke von Felsarten betrachtet, giebt keinen Grund ab anzunehmen, dass sie während ihres Flugs eine andere Veränderung erlitten haben, als eine Art von leichter Schmelzung auf ihrer Obersläche, die sich durch die dieselben umgebende schwarze Rinde zu erkennen giebt. Diese Rinde ist außerordentlich dunn, und dringt in das Innere des Meteorsteins nur da einigermaßen ein, wo derselbe Risse hat. Das Innere aber hat so ganz das Ansehen einer körnig gemengten Felsart, und das der Eisenmassen ist so vollkommen dichtes Eisen, dass, wenn man annimmt, diese Massen seyen so fertig, wie man sie findet, von Gebirgen im Monde abgerissen worden, man auch annehmen muss, dass sie während des Fluges keine andere Umwandelung erlitten haben als die sehr geringe, die nur auf die äußerste Obersläche gewirkt hat, durch Ueberziehen derselben mit jener dünnen Rinde: - und zuweilen des Zerspringens in mehrere Stücke. So scheint auch Berzelius den Hergang anzusehen.

Wenn man erwägt, dass eine abgeschossene Kanonenkugel bei ihrem Fluge durch den untersten dichtesten Theil der Luft nicht einmal glühend wird, dass eine aus leichtslüssigem Blei bestehende Büchsenkugel in Holz von mittlerer Härte eindringt ohne ihre Rundung zu verlieren, also im Fluge nicht weich geworden ist, so wird man begreifen, dass auch Auswürslinge des Mondes, ungeachtet der weit größeren Geschwindigkeit ihrer Bewegung als die der Geschützkugeln ist, doch nicht bis tief in ihr Inneres, verändert oder gar zum Schmelzen ge-

bracht werden können bloß durch Reibung in der Atmosphäre, in deren dichteren Theil sie erst ganz am Ende ihres Laufes gelangen.

Ist aber dieses, nicht der Fall, so wird es schwer, bei Auswürflingen des Mondes die Erscheinungen zu erklären, die mit dem Falle von Meteormassen jederzeit verbunden sind, und die durch den, wenn auch noch so schnellen Lauf eines festen, schwer schmelzbaren Körpers durch die atmosphärische Luft allein schwerlich hervorgebracht werden können.

Die Erscheinungen dieser Art sind folgende:

Eine Lichterscheinung (die man gewöhnlich nur bei Nacht wahrnimmt), welche eine kurze Zeit fortdauert, and durch welche man in den Stand gesetzt wird, den Lauf des fallenden Körpers zu verfolgen. Bei, dieser Erscheinung zeigt sich der leuchtende Körper gewöhnlich als ein mehr oder weniger runder Feuerball, der oft einen leuchtenden Schweif nach sieh zieht, bisweilen auch Funken sprüht. Diese durch einen gewissen Zeitraum fortdauernde feurige Erscheinung müste man, die Meteormasse als einen bereits fertig gebildeten, in fester Form vom Monde weggeschleuderten Körper angenommen, dadurch erklären, dass derselbe entweder schon glübend ausgeworfen worden sey, oder dass ihn die Reibung in dem Mittel, durch welches er sich bewegte, bis zum Grade des Glühens oder gar des Schmelzens erhitzt habe. Aus diesem hohen Grade der Erhitzung würde, man auch das Abspringen einzelner Theile zu erklären haben, die sich als umbergesprühete Eunken zeigen, und den feurigen Schweif, in sofern dieser nicht als eine optische Täuschung betrachtet werden kann.

Gegen diese Annahme aber sprochen mehrere Umstände. Erstens würde ein Answürfling des Mondes seinen Lauf gegen die Erde, und zwar den überwiegend größeren Theil desselben, durch ein Mittel nehmen, welches so äußerst dünn ist, das man eine Erhitzung des

sich darin bewegenden Körpers durch Reiben schwerlich annehmen kann. Höchstens würde ein so stark wirkendes Reiben oder eine Compression (welche Chladni später statt des bloßen Reibens als Ursache der Erhitzung annahm) erst in dem untersten, dichtesten, aber auch kleinsten Theil der Erdatmosphäre erfolgen können. Daß es aber gerade in diesem Theile nicht erfolgt, beweist der Umstand, daß die feurige Erscheinung immer schon vorübergegangen ist, wenn die Meteormasse in den unteren Gegenden der Atmosphäre ankömmt, und daß man diese Erscheinung von Licht und Feuer an dem sallenden Körper in meilenhoher Entfernung von der Erdoberstäche wahrnimmt.

Zweitens langt die fallende Meteormasse fest, nicht geschmolzen, nicht erweicht, nicht einmal, oder doch nur äusserst selten, glithend auf der Erde an, denn ihre Form erhält bei dem Auffallen auf den Boden keine solche Veränderung, die man' als Folge eines gewaltsamen Zusammenstoßens eines weichen Körpers mit einem harten ansehen könnte; und man hat fast kein Beispiel davon, dass ein Meteorstein Gegenstände, auf die er gefallen war, entzündet oder auch nur stark versengt hat Chladni ') führt unter mehreren Fällen, in denen durch Meteorsteine Schaden angerichtet worden ist, nur einige wenige an, bei denen der Schaden in Entzundung der vom Steine getroffenen Gegenstände bestanden haben soll; und bei einigen dieser wenigen Fälle ist es überdiess zweifelhaft, ob die meteorische Erscheinung ein Aerolith, und nicht ein gewöhnlicher Blitzschlag gewesen ist. stände die Erhitzung der Meteormassen durch Reiben in der Luft oder durch Compression derselben, so muste also, wie schon erwähut, der höchste Grad der Erhitzung im untersten Theile der Atmosphäre stattfinden, und bach dem hohen Grade von Hitze, von welchem man annehmen kann, dass er in der großen Höhe, in welcher die

<sup>1)</sup> Feuermeteore, S. 77 bis 80.

feurige Erscheinung sich zeigt, dem fallenden Körper eigen seyn muss, müste dieser Hitzgrad im Augenblick, da der Stein auf die Erde fällt, so zugenommen haben, dass die Masse durchaus nicht mehr die seste Form behalten könnte. Man will zwar bei einigen herabgefallenen Meteormassen Spuren von wenigstens theilweise erfolgter Schmelzung oder Erweichung gefunden haben, als Eindrücke von Steinen, anhangende, fast eingeknetete Steine u. dergl. 1); aber diese Fälle scheinen äußerst selten vorzukommen, und die Spuren selbst sehr wenig deutlich zu seyn. Dagegen sind bei weitem die meisten herabgefallenen Massen, selbst die Eisenmassen, wie z. B. die von Agram und die unter dem Namen Verwünschter Burggraf bekannte von Ellbogen, als dicke und derbe Klumpen auf die Erde gekommen, oder in dieselbe gleich festen Kugeln aus Geschützen eingedrungen 2). Sie müssen daher schon in beträchtlicher Höhe über der Erde eine feste Form erhalten haben und hart geworden seyn. Im geschmolzenen Zustande auf die Erde fallend, würden sie eine breite dünne Masse, wie Blech oder abgeklatschtes Blei, gebildet haben.

Drittens: die fallenden Meteorkörper (die Gediegen-Eisenmassen ausgenommen) haben die Beschaffenheit krystallinisch gebildeter Urfelsarten. Nimmt man sie daher für Bruchstücke solcher im Monde heimischer Felsarten, so nimmt man dadurch von selbst an, dass sie während ihres Lauses im Innern keine Veränderung erlitten haben, am wenigsten-eine durch Schmelzung hervorgebrachte. Das Product eines solchen könnte nicht ein körniges Gemenge mehrerer mineralogisch einfachen, krystallinischen Substanzen seyn. Aber auch die sehr dünne schlackige Rinde, welche die Meteorsteine gewöhnlich umgiebt, zeigt, dass mit der Masse wahrscheinlich

<sup>1)</sup> Chladni, Feuermeteore, S. 41.

<sup>2)</sup> v. Schreiber's Beiträge, S. 7 Anm.

zweieriei Operationen vorgegangen sind, von denen die eine nicht das Innere, sondern nur die Oberstäche betroffen hat. Die Gediegen-Eisenmassen aber insbesondere haben die merkwürdig krystallinische innere Structur (Wittmannstättische Figuren), die nicht durch Schmelzung zu entstehen psiegt, sondern die auf Urbildung der Masse deutet.

Aus diesen Umständen scheint mir hervorzugehen, dass die Einwirkung des Mittels, durch welches die Meteormassen sich hindurch bewegt haben, oder die Reibung derselben in der Erdatmosphäre, oder die Compression der letzteren durch den fallenden Körper, von äusserst geringer oder vielleicht von gar keiner Wirkung gewesen seyn kann auf die innere und wesentliche Beschaffenheit der Meteorsteine, und dass es selbst noch zweiselhast bleibt, ob die Lichterscheinung, die der fallende Meteorstein darbietet, auf Rechnung seines Reibens in der Atmosphäre und der Compression der Lust geschrieben werden dars?

Bei Meteorsteinfällen, die sich am Tage ereignet haben, hat man die Lichterscheinung gewöhnlich nur schwach oder auch gar nicht wahrgenommen, sondern dagegen oft eine den fallenden Körper begleitende, oder dem Falle vorausgehende kleine Wolke. Da diese wahrscheinlich aus Dämpfen besteht, die mit der Lichterscheinung in der engsten Verbindung stehen, so gilt Alles, was von dieser gesagt worden ist, auch von der Erscheinung der Wolke.

Aber, viertens, außer der den Meteorsteinfall begleitenden, nur eine kurze Zeit dauernden Erscheinung von Licht, Feuer und Dampf werden noch weit schneller vorübergehende, fast momentane Erscheinungen dabei wahrgenommen, die für die Erklärung des Ursprungs des Phänomens von der höchsten Bedeutung sind.

Bei jedem Meteorsteinfall, und zwar in einem Zeitpunkte, in welchem der fallende Körper sich noch in einer außerordentlich großen — oft wahrscheinlich viele Meilen betragenden — Höhe über der Erdoberstäche befindet, ersolgt, eine nicht bloß als Licht dem Auge, sondern immer auch dem Ohre vernehmbare, überaus starke momentane Explosion, ein Knall, Donner oder Prasseln, welches weit und breit, oft in großer Stärke gehört wird.

Diese momentane Explosion lässt sich am wenigsten durch die Vorstellung von dem lunarischen Ursprung der Meteorsteine erklären. Käme eine solche Masse als ein abgerissenes Stück Felsart vom Monde zu uns herab: was könnte dann die Veranlassung seyn zu einer momentanen gewaltsamen Einwirkung auf dasselbe in einer Region, in welcher die Erdatmosphäre - wenn sie anders bis dahin reicht — so dunn seyn muss, dass sie beinahe dem leeren Raume gleich zu setzen ist? Warum erfolgt die allem Anscheine nach ungeheuere Explosion in dieser Region, und nicht vielmehr in dem dichtesten Theile der Atmosphäre, in welchem die Reaction derselben auf den in sie, eindringenden festen Körper am kräftigsten seyn muss? Dass aber diese Explosion wirklich in einer so beträchtlichen Höhe über der Erdoberfläche erfolgt, das ist theils durch die über die Parallaxen solcher Meteore angestellten Beobachtungen, theils durch die Zeiträume dargethan, die bei Wahrnehmung von Steinfällen zwischen der Licht- oder Wolken-Erscheinung und dem Hören des Knalles verflossen waren.

Ein fünfter Umstand verdient besondere Erwägung. Die Meteorsteine und Eisenmassen, die man nach Wahrnehmung des Phänomens auf der Erde findet, sind auffallend kleine Massen in Vergleich mit der Größe der Feuerbälle, welche sie hervorgebracht haben, und welche in großer Höhe über der Erde außerordentlich viel größer erscheinen, als sie erscheinen könnten, wenn die herabgefallene Masse in jener Höhe nur dieselbe Größe gehabt hätte, in welcher sie auf der Erde gefunden wor-

den ist, und wenn sie blos durch ihre Erhitzung, ihr Glühen oder Brennen die Lichterscheinung hervorgebracht hätte. Der Unterschied zwischen der Größe der Feuerkugeln und der aus denselben herabgefallenen sesten Massen beträgt vielleicht das Hunderttausendsache.

Der Bildung eines Feuerballes von rundlicher Form geht endlich sechstens zuweilen eine formlose, zwar matte, aber einen weit größeren Raum als der Ball selbst einnehmende Lichterscheinung voraus, indem dann und wann sich eine leuchtende Wolke, oder parallel laufende Lichtstreifen am Himmel zeigen, die erst später in eine Feuerkugel zusammensließen.

Alle diese Theile des Phanomens, sowohl das momentane Erfolgen der Explosion, als die vorübergehende Lichterscheinung, dann die zuletzt erwähnten, diesen vorausgehenden und den Hauptact gleichsam vorbereitenden Phänomene: ferner, und vornehmlich der beträchtliche Unterschied der Größe der Feuerkugel von der des daraus niederfallenden sesten Products lassen sich allein aus dem Durchsliegen eines festen Körpers durch den Raum über und in der Atmosphäre nicht erklären. sen Erscheinungen muss ein eigenthümlicher, augenblicklich vollbrachter physisch-chemischer Process zum Grunde liegen, über dessen eigentliches Wesen alle bisher gemachten Wahrnehmungen uns freilich noch im Dunkel lassen; daher es auch noch zu früh zu seyn scheint, denselben aus den uns bekannt gewordenen, oder von uns erkannt geglaubten Naturgesetzen näher entwickeln zu wollen.

Aber Eine Vermuthung scheint mir dadurch ganz natürlich, ja nothwendig hervorgerusen zu werden, die nämlich: dass in den Augenblicken, in welchen bei einem sallenden Meteor die Explosion und Lichtentwikkelung ersolgt, eine mächtige chemisch-physische Operation vorgeht, die nicht bloss Begleiterin des Falles eines sesten Körpers, oder Wirkung dieses Falles ist,

son-

sondern die aus Urstoffen einen neuen Körper bildet, und dass dieser neue Körper eben der fallende Meteorstein ist.

Chladni nahm. an, dass der Raum zwischen den großen Himmelskörpern mit Massen von einem Urstoffe in lockerer Form, aus welchem sich feste planetarische Körper bilden könnten, erfüllt sey, und vielleicht auch mit schon geformten, aber sehr kleinen planetenähnlichen Körpern, welchen dieselbe Umlaufsbewegung wie den größeren eingedrückt sey. Er glaubte, dass umlausende Haufen von jenem lockeren Urstoffe, wenn sie in den Bereich der Anziehung der Erde kämen, auf dieselbe herabfallen und die Erscheinung eines Meteorsteinfalles hervorbringen könnten, oder dass dieses Phänomen durch die Ankunft eines der von ihm angenommenen kleinen Trabanten — von ihm scherzweise Weltspäne genannt - in den Anziehungsbereich der Erde entstehe. Indessen gab er der Vorstellung von Bildung der Meteormassen aus lockerem Urstoffe den Vorzug, vielleicht in Erwägung, dass der Ansicht vom Herabsallen der Weltspäne eben die Schwierigkeiten entgegentreten, die oben gegen die lunarische Hypothese aufgestellt worden sind.

Nun scheint mir aher, dass die Vorstellung von dem Herabsallen einer Masse lockeren Urstoffs auf die Erde, ihr Zusammentressen mit der Atmosphäre und ihr Durchgang durch dieselbe allein auch nicht genügt, die oben aufgezählten, den Meteorsteinfall begleitenden Phänomene zu erklären. Den ersten Setz, der dieser Vorstellung zum Grunde liegt: das Daseyn des Urstoss im Weltraume (und vielleicht daneben auch in der Atmosphäre der Erde) möchte ich allerdings ebenfalls sesthalten; aber en scheint mir, dass, um jene Erscheinungen hetvorzubringen, mit diesem Urstosse noch etwas Anderes vorgehen mus, als bloss ein Eindringen desselben in die Erdatmosphäre.

Die Vorstellung, dass die Stoffe aus denen Planeten Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI. 12 gebildet werden, im großen Weltraume verbreitet seyn können, ist an sich durchaus nicht unnatürlich; eben so wenig die, dass die Bildung sester Körper aus diesen Stossen durch einen uns sreilich noch unbekannten physisch-chemischen Process immer sortgeht, was auch der hierin gewiss competente Herschel!) annimmt. Daher scheint mir der Gedanke: dass eben dieser bei Bildung solcher sesten Körper aus jenen lockeren Stossen vorgehende Process die Erscheinung der Meteorsteinsälle hervorbringt, von allen bei diesen vorkommenden Umständen sehr begünstigt zu werden.

Halt man diesen Gedanken fest, so wird man finden, dass er weit leichter mehrere der bei Meteorsteinfällen sich zeigenden Erscheinengen erklärt, als dieses die anderen Hypothesen vermögen; dass die Schwierigkeiten, die sich der Annahme dieser letzteren entgegensetzen, jener Ansicht nicht im Wege stehen, und dass bei derselben die Resultate, welche die chemische Untersuchung der Meteorsteine gewährt hat, unangesochten bleiben.

Das Plötzliche der Erscheinung überhaupt, die momentant Explosion, das Licht, welches der fallende
Körper verbreitet, seine Abkühlung bei der Ankunft auf
der Erde und seine Festigkeit in diesem Augenblicke,
seine innere krystallinische Bildung, die ungeheuere Ausdehnung der feurigen Masse während sie sieh in großer
Höhe befindet, verglichen mit dem geringen Volum des
aus derseiben entstandenen festen Products, der Umstand, daß der Anfang des Plemomens einige Mal sich
als ein kleines entzündetes Wölkeken, andere Male als
parattele leuchtende Streifen; die sich allmälig zu einer
Feuerhugel zusammengezogen haben, gezeigt hat 1); —
älle diese Erscheinungen lassen sich weit natürlicher mit

<sup>1)</sup> S. Gilbert's Annalen, Bd. 75 S. 250.

<sup>2)</sup> Chladni, Feuermeteore, S. 20.

der Vorstellung vereinigen, dass bei einem Meteorsteinfalle ein neuer Körper eben gebildet worden ist, als mit der, dass ein völlig ausgebildeter fester Körper von einem anderen Planeten, oder irgendwo her, nur der Schwerkraft folgend, auf die Erde herabgesallen ist. Dass bei großen chemischen Compositionen und Decompositionen hestige und plötzliche, in Entwicklung von Wärme, Licht s. w. bestehende Erscheinungen vorkommen, setze ich als bekannt worans.

Noch: Etwas, das ebenfalls mehr auf die neue Bildung einer festen Masse aus Urstoffen, als auf das blosse Auswerien eines Bruchstückes einer größeren Felsmasse zu deuten scheint, ist die Spur einer regelmäßigen, also wohl durch Krystallisation hervorgebrachten Form der genzen Masse, die man an mehreren Meteorsteinen wahr genommen hat 1). Wenn gleich die Annäherung ihrer Form zu einer regelmäßigen in den wahrgenommenen Fällen nur gering gewesen ist, so ist sie doch nicht ganz abzoläugnen, und Beobachtungen dieser Art verdienen allerdings einige Rücksicht:

Ebes so deutet dahin die Beschaffenheit der die Meteorsteine umgebenden schlachigen Rinde, die das Product eines momentan erfolgten Processes zu seyn scheint <sup>2</sup>), vielleicht des letzten Acts der großten Hauptoperation, der auch vielleicht in näherem Zusammenhange mit dem Zerspringen der Masse in mehrere Stücke steht, da alle Bruchflächen mit dieser Rinde überzogen sind.

Selbst die planeturische Geschwindigkeit der Bewegung, die man in dem Laufe der Feuerkugeln und Méteorsteine wahrgenommen hat, stimmt mehr mit dieser Vorstellung überein als mit der von einem bloßen Herabfallen eines festen Körpers, bei welchem eine so große Geschwindigkeit nicht bewirkt werden konnte \*).

<sup>1)</sup> Chladni. Feuermeteore, S. 49.

<sup>2)</sup> Ebendas. S. 52.

<sup>3)</sup> Siehe Mayer in Voigt's Magasin, Bd. 5 S. 15, auch Bessel, Benzenberg.

Finder man diese Hypothese wielleicht zu gewagt, und zu wenig durch andere bekanntere Phänomene oder durch bekannte physisch-chemische Gesetze begründet, an muss ich freilich gestehen, dass ich sie aus solchen pither zu erweisen nicht vermag, und mich vorerst nur darauf berufe, dass sie die meisten Mittel zu Erklärung fast aller bei den Meteorsteinfällen vorkommenden Erscheinungen bietet. Ferner möchte ich bitten, solgende Thatsachen nicht unbeachtet zu lassen. Planeten von außerordentlicher Verschiedenheit in Ansehung ihres Volums sind vorhanden. Sie müssen einmel entstanden sevn durch einen naturgemäßen Process. Wir haben keinen Grund die Bildung planetarischer und ähnlicher Körper als geschloseen zu betrachten. Bekannte Erscheinungen am Fixsternhimmel erlauben und begünstigen sogar die Vermuthung, dass noch sehr große Weltkörper fortdauernd gebildet, vielleicht auch aufgelöst werden. Gross und klein sind Ausdrücke, die man sich in der Naturkunde gar nicht erlauben sollte. .. Sonne, Jupiter, Uranus und Vesta sind Weltkörper ähnlicher Art. Der Durchmesser der Vesta ist mehr als dreitausend Mal kleiner als der der Sonne; ein Körper, dessen Durchmesser sich zu dem der Vesta verhielte, wie der Durchmesser der Vesta zu dem der Sonne, würde nicht mehr als etwas über vierhundert Fuss Durchmesser haben. Ein Meteorstein daher, dessen Durchmesser zu dem dieses zuletzt angenommenen Körpers im gleichen Verhältnisse stände wie dieser zur Vesta, würde schon zu den Meteormassen der kleinsten Art gehören. Für die auf chemischem Wege hervorgebrachten anorganischen Erzeugnisse der Natur hat diese nur einen Maasastab der Verhältnisse der Bestandtheile, nicht aber einen Maasselb für die Massen im Ganzen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Stoffe überhaupt, aus denen Weltkörper gebildet werden, unter sich ähnliche oder gleiche sind, weil die Naturgesetze, nach denen die größten Erscheinungen, die am Sternenhimmel regelmäßig erfolgen, so gleichförmig wirken. Es ist um deswillen ebenfalls wahrscheinlich, daß die aus den Urstoffen zusammengesetzten Substanzen, aus denen die Körper der Planeten bestehen, einander sehr ähnlich sind, doch, wie sieh von selbst versteht, unbeschadet der dabei herrschenden, und selbst, wie es scheint, überall von der Natur beobackteten Mannigfaltigkeit und Abweichung im Einzelnen, wie wir sie auch in dem übrigens sehr gleichförmig angeordneten festen Gebilde der Erde wahrnehmen.

Wir sehen die untersten uns bekannt gewordenen Theile der Erdrinde aus krystallinischen körnig gemengten Mineralmassen bestehen. Wenn auch der uns bekannte Theil dieser Rinde noch so klein ist, so ist diese Wahrnehmung doch nicht unbedeutend für die Ansichten von der inneren Beschäffenheit des Erdballs. Da auch Alles, was von mineralischen Substanzen durch die Vulkane an die Oberfläche der Erde, und wahrscheinlich zum Theil aus sehr großen Tiefen herauf gebracht wird, solchen Felsarten angehört zu haben scheint, so darf man wenigstens annehmen, dass dieselben — ohne dass man gerade an ihre Erstreckung bis zum Mittelpunkte der Erde zu glauben braucht — doch einer der wesentlichen und wichtigsten Bestandtheile unseres Planeten sind.

Sind sie dieses der Erde, so können sie, oder wenigstens ähnliche Gebilde, auch wesentliche Bestandtheile anderer Planeten seyn; ja es ist, nach dem von der Gleichförmigkeit der Gesetze und Wirkungen der Natur oben Gesagten, sogar wahrscheinlich, dass körnig krystallinische Mineralgebilde verschiedener Art wesentliche Bestandtheile aller planetarischen Körper sind, dass also bei Bildung dieser Körper aus Urstoffen solche Mineralgemenge entstanden sind, und dass noch jetzt, wenn sich Urstoff zu sesten Körpern im Weltraume vereinigt, dieses durch Bildung von körnig krystallinischen Mineralsubstanzen geschieht. Dem Eisen scheint in der Natur eine besonders wichtige Rolle übertragen zu seyn; das

es einen großen und wesentlichen Bestandtheil unserer Erde: ausmacht, ist. Thatsache, und dass es vielleicht im Innern derselben in sehr großen Massen vorhanden ist, darauf möchten wohl die magnetischen Erscheinungen auf dem Erdballe hindeuten. Es wäre daher wohl möglich; dass, bei der im Weltraume bestehenden Vertheilung des Urstosse, der Stoss; aus welchem Eisen gebildet wird '), sich hie und da in so vorherrschender Menge besände, dass der geheitnnisvolle, seste Körper hildende Process, wenn er gerade diese Abtheilungen von Urstoss trisst, Gediegen-Eisenmassen statt gemengter Meteorsteine bildet.

Da die Vertheidiger der innarischen Hypothese selbst diese mit darauf stützen, dass die meteorischen Massen sieh als körnige Felsanten darstellen, und da sie dadurch der Muthmassung beistimmen, dass das Material zweier verschiedenen Weltkörper von gleicher oder ziemlich ähnlicher Beschaffenheit seyn könne, was denn auch bei noch mehreren Weltkörpern der Fall seyn kann, vielleicht, wenn auch mit bedeutenden Unterschieden in der mittleren Dichtigkeit der gemengten Hauptmassen, bei allen zu Einem Sonnensystem gehörenden Körpern, — so werden sie auch nicht in Abrede seyn können, dass bei Bildung neuer Weltkörper in demselben Systeme ein der Matse der anderen ähnliches Material hervorgebracht werden kann, ja, der Gleichsörmigkeit der wirkenden Naturkräfte zufolge, hervorgebracht werden muss.

Ist nun die schaffende Natur in dem Maaisstabe ihrer Herverbringungen nicht beschränkt, so wird sie aus dem im Weltraume ohne Zweifel unerschöpflich vorhandenen, durch Zersetzungen stets erneuerten Urstoffe fortdauernd Körper von allen Größen hervorbringen. Vielleicht daß im Innern einzelner Sonnensysteme nur kleinere Körper, Nebenplaneten, umlaufende Stückchen, Sternschnuppen und Meteorsteine gebildet werden. Vielleicht daß nur

<sup>1)</sup> Aber Eisen gehört ja zu unseren einfachen Stoffen. - Ja zu unseren.

in den größeren Räumen zwischen mehreren Sonnensystemen die Bildung größerer und ganz großer Weltkörper vor aich geht, deren Ergebnisse, wir nur in ungebeueren Fernen dann und wann in der Gestalt neuer Sterne wahrnehmen.

Ich nannte die *Sternschnuppen*. Viele von den Erscheinungen, die wir mit diesem allgemeinen Namen bezeichnen, und die wohl nicht sämmtlich Ein und dasselbe Phänomen sind 1), so wie die kleinen beweglichen Lichtpunkte, die zuweilen nur durch Fernröhre gesehen worden sind, können theils solche neugebildete, theils auch wohl Auswürflinge und überhaupt Bildungen seyn, die nicht bis zur Erde gelangen.

Doch mit diesen Muthmassungen wage ich mich vielleicht über ein erlaubtes Ziel hinaus.

Nur das Hauptergebniss der vorstehenden Betrachtungen, und die Ansicht, die ich mir aus denselben gehildet habe, fasse ich noch einmal kurz zusammen.

Die Hypothese vom Ursprunge der Meteorsteine innerhalb und unter alleiniger Einwirkung der Erdatmosphäre und der nur in dieser enthaltenen Stoffe scheint
mir nicht genügend. Aber: ob nicht die Erdatmosphäre
doch einigen Antheil an der Bildung dieser Körper hat?
— Oh nicht das Auffinden fester Stoffe im Regen, also
in der Atmosphäre, eine Verbindung durch diese Stoffe
zwischen der Erde, dem Luftkreis und dem Weltraume
bezeugt, die eine Wechselwirkung von Erscheinungen
bis in große Höhen hinauf zuläst? — Diese Fragen möchte
ich doch nicht geradezu verneinen.

Die Hypothese von dem Ursprunge der Meteormassen aus dem Monde kann ich zu Erklärung aller sich bei dem Herabfallen derselben ereignenden Erscheinungen nicht für ausreichend halten.

<sup>1)</sup> Schon Olbers äussert die Meinung, dass die Sternschnuppen unter sich wesentlich verschieden seyn mögen. S. v. Zach monatliche Corresp. Bd. 7 S. 159.

Vielmehr halte ich, nach den bis jetzt vorliegenden Wahrnehmungen, nur die Hypothese für einigermaßen genügend die meisten dieser Erscheinungen gut oder ziemlich gut zu erklären, nach welcher die Meteormassen nicht ursprünglich feste und nur von ihrer Lagerstätte losgerissene und weggeschleuderte Bruchstücke sind, sondem Körper, die in dem Augenblicke der meteorischen Erscheinungen, des Lichtes und der Explosion, durch einen großen physisch-chemischen Process aus lockeren, vielleicht gassörmigen Stoffen neu gebildet und fest werden, und, wenn dieser für unsere Kenntnisse allerdings noch räthselhafte Process in dem Bereiche der Anziehung der Erde erfolgt, auf diese berabfallen.

Zum Schlusse kann ich mir nicht versagen, noch énige Bemerkungen hinzuzusügen über die von Berzelius seinem Aufsatze vorausgeschickte kurze historische Notiz von den Ansichten, die zu verschiedenen Zeiten über das Phänomen der Meteorsteinfälle geherrscht haben.

B. sagt: » Erst seit Anfang dieses Jahrhunderts hat » man es als wissenschaftlich bewiesen angesehen, dass »von Zeit zu Zeit größere und kleinere Steinmassen auf » die Erde herabfallen u. s. w. « Dieses ist vollkommen gegründet, aber er fährt fort: »Die sichere Kenntnis, » welche wir gegenwärtig zu besitzen glauben, ward be-»gründet durch einen am 13. December 1795 in England »zu Woodcottage in Yorkshire sich ereigneten und ge-»hörig beglaubigten Meteorsteinfalk Howard, der ei-»nige Jahre darauf eine Untersuchung dieser und mehre-»rer anderer angeblich vom Himmel gefallenen Steine vor-» nahm, fand sie im Ansehen und in der Zusammensetzung » übereinstimmend, dagegen bestimmt verschieden von den » Mineralien irdischer Abkunft. « Ferner: » Howard theilte » seine Untersuchung im J. 1802 der Königl. Gesellschaft »in London mit. Sie erregte allgemeine Aufmerksamheit

Auch dieses ist wenigstens im Wesentlichen richtig. Dagegen hat B. folgende, zur früheren Geschichte der Ideen über Meteorsteinfälle gehörende Thatsachen mit Stillschweigen übergangen.

Im Jahre 1794, in der Leipziger Ostermesse, — also in einer Zeit, in welcher dieses große Phänomen Niemandes Ausmerksamkeit erregte, Vielen wohl ganz unbekannt war, und von denen, die Kenntnis von Nachvickten über dasselbe hatten, als Fabel oder Ausgeburt des Aberglaubens betrachtet wurde, — in diesem Zeitpunkte also erschien von Chladni die bekannte kleine Schrift: Ueber den Ursprung der von Pallas gefundenen und anderen ihr ähnlichen Eisenmassen u. s. w.

In dieser Schrift suchte Chladni zu zeigen, dass steinige Massen aus der Luft fallen könnten, und daß die bekannte Erscheinung der Fouerkugeln einerlei mit solchen Steinfüllen, sey. Er führte viele von den bis dahin für fabelhaft gehaltenen Nachrichten von solchen Steinfällen an, deren Producte noch in bekannten Sammlungen aufbewahrt werden, und erklärte die Pallasische Eisenmasse für ein solches Product, zu welchem sie auch die unter den Bewohnern des Ural herrschende Tradition schon gemacht hatte. Unter den von Chladni angeführten Beispielen, bei denen die Zeit des Herabfallens der Massen bekannt war und die Producte noch vorhanden, waren die merkwürdigsten der Meteorsteinfall im Eichstädtischen und der von Agram, die neuesten aber der von Alboreto vom Jahre 1766, und der von Luzé vom 13. September 1768.

Damals hatte noch kein anderer Physiker dieser Erscheinung Aufmerksamkeit gewidmet, und kein neuerer Fall konnte Chladni darauf geleitet haben, da sich keiner ereignet hatte. Dieser ausgezeichnete, mit allen dazu erforderlichen Kenntnissen ausgerüstete Kopf combinirte

zuerst die vorhandenen Wahrnehmungen zu einer ganz neuen, sich bald als wohlbegründet darthuenden Ansicht, und deutete schon in jener ersten Schrift die Grundzüge der darüber aufzustellenden Hypothese an, der er in der Folge treu geblieben ist.

Erst etliche Monate nach dem öffentlichen Erscheinen der Schrift von Chladni, am 16. Junius 1794, ereignete sich der Steinfall bei Siena, und erst im solgenden Jahre, 1795 am 13. December, der zu Woodcottage in Yorkshire. Erst durch Chladni's Schrift, und durch diese beiden, lange Zeit nach der Herausgabe derselben ersolgten Erscheinungen wurden die Untersuchungen der Engländer über die Meteorsteinfälle angeregt. Nicht aber Howard, sondern King war der erste, der sich den Untersuchungen darüber widmete. Er gab einen Auszug von Chladni's Schrift, und vermehrte das von diesen gegebene Verzeichnis der Nachrichten von Steinfälten 1). Howard trat mit seinen Untersuchungen erst aus, nachdem der große Steinfall zu Benares in Vorder-Indien sich am 8, März 1798 ereignet hatte.

1) Ed. King, Remarks concerning stones said to have fallen from the clouds in these days and in the ancient times. London 1796

## Berichtigungen \

zum Aufsatz des Hrn. Verfassers im Bd. XXXIV d. Annal. S. 359 Z. 18 statt Steinmassen lies: Eisenwassen

S. 363 Z. 24 statt entschieden lies: entscheidend

II. Ueber Höhenbestimmungen durch das Barrometer; von F. W. Bessel 1).

Die Anwendung des Barometers zur Messung des Höhenunterschiedes zweier Punkte, beruhet auf der Voraussetzung des Gleichgewichtes der Atmosphäre; sie würde nichts zu wünschen übrig lassen, wenn diese Voraussetzung mit vollem Rechte gemacht werden könnte. Dann könnte als wahr angenommen werden, dass die Höhe des Quecksilbers im Barometer dem Gewichte der über demselben befindlichen Luftsäule proportional wäre, während dieses nicht angenommen werden kann, wenn diese Lustsäuke.: oder ein Theil derselben, eine dem Horizonte nicht parallele Bewegung hat. Auch würden Schichten der Atmosphäre von gleicher Dichtigkeit horizontal seyn, und men würde die Messung des Höhenunterschiedes zweier Punkte mit voller Sicherheit erhalten, diese Punkte möchten beide in einer Lothlinie, oder in kleinerer oder grofserer Entsernung von einander liegen. Bei dem Zustande der Atmosphäre, so wie er wirklich ist, ist nicht mit Sicherheit darauf zu rechnen, dass das Barometer das genaue Maafs des Gewichtes der über demselben befindlichen Lustsäule angebe; noch viel weniger aber kann auf die Horizontalität der Luftschichten von gleicher Dichtigkeit gerechnet werden. Die Störungen dieser Horizontalität sind oft so groß und anhaltend, dass der aus den Beobachtungen eines ganzen Monats abgeleitete mittlere Unterschied der Barometerhöhen zweier, 30 oder 40 Meilen von einander entsernten Punkte, mehr als eine

<sup>1)</sup> Wir erlauben uns diesen schätzbaren Aufsatz aus den Astronomischen Nachrichten (No. 279) zu entfehnen, in der Hoffnung, ihn dadurch unter die zahlreichen Freunde der Hypsometrie mehr zu verbreiten.

Pariser Linie von der Wahrheit abweichen kann, wie unter anderen aus den sorgfältigen Beobachtungen dieser Art hervorgeht, welche die Astronomischen Nachrichten früher von Altona und von Apenrade mitzutheilen pflegten. Obgleich also das Barometer in keinem Falle eine völlig sichere Bestimmung des Höhenunterschiedes zweier Punkte geben kann, so wächst doch die Unsicherheit mit der Entfernung der mit einander zu vergleichenden Punkte so sehr, dass der Fall, in welchem sie in einer Lothlimie liegen, als der bei weitem vortheilhaftere angesehen werden muss.

Will man durch das Barometer den Höhenunterschied zweier Punkte mit mehr als roher Annäherung an die Wahrheit bestimmen, so muss man sich entweder auf Punkte beschränken, welche in geringen Entfernungen von einander liegen, oder man muß die Beobachtungen lange fortsetzen, um das Mittel der verschiedenen, dabei vorkommenden Zustände der Atmosphäre, mit einigem Grunde, als den Zustand des Gleichgewichtes ansehen zu können. Hierdurch wird die Bestimmung der Höhen sehr vieler Punkte eines Landes von einigermasen beträchtlicher Ausdehnung sehr schwierig: wenn man auch nicht jeden derselben durch lange fortgesetzte Vergleichungen mit dem Punkte von bekannter Höhe, der den übrigen zur Grundlage dienen soll, bestimmen will, so ist doch wenigstens erforderlich, dass eine beträchtliche Zahl, etwa gleichmässig im Lande vertheilter Punkte auf diese Art bestimmt und dann zur Vergleichung mit den übrigen benutzt werde. Dieses erfordert entweder die gleichzeitige Beschäftigung vieler Beobachter, oder eine lange Zeit, wenn wenige es leisten sollen.

Vor einigen Jahren wurde der Vorschlag gemacht, die Höhen der ausgezeichnetsten Punkte in dem diesseits der Weichsel liegenden Theile von Preußen zu bestimmen; man wollte die Höhen der Hügelreihen, der horizontalen Ebenen, der Landseen, das Gefälle der Flüsse

und die Tiefen der Thäler kennen lernen. Da vorherzusehen war, dass die gewöhnliche Anwendungsart des Barometers, welche in der Vergleichung weniger Beobachtungen an den zu bestimmenden Punkten, mit fortlanfenden an einem festen Punkte besteht, keinen nutzbaren Erfolg herbeigeführt haben würde, so bemühete ich mich, eine andere Anwendungsart aufzufinden, welche schon durch einige Besuche jedes zu bestimmenden Punktes ein sicheres Resultat liefern sollte. Obgleich der Vorschlag später zurückgenommen wurde, ich also nicht in den Stand gekommen bin, den Erfolg der Methode, welche ich angewandt zu sehen wünschte, kennen za lernen, so zweisle ich doch nicht an ihrem Gelingen m abnlichen Fallen, und theile sie daher hier mit. geht darauf ans, die Störungen des Gleichgewichtes der Atmosphäre unschädlicher zu machen, auch den beständigen Unterschieden der zu den Beobachtungen angewandten Barometer keinen Einfluß auf die Resultate einzuräumen.

Das erstere glaube ich durch eine zweckmäßige Combination der Beobachtungen erlangen zu können, welche anhaltend an Barometern gemacht werden, welche an meisreren Punkten des Umfanges des Landes, in dessen Inneren die Höhen bestimmt werden sollen, aufgestellt sind; das andere wird durch fortgesetzte Vergleichungen des tragbaren Barometers mit jenen, ihren Ort nicht verändernden, hervorgebracht. Diese letzteren geben nämlich, indem sie den Druck der Atmosphäre an mehreren Punkten bestimmen, das Mittel, ihn für Punkte im Inneren, durch eine Interpolation kennen zu lernen, durch deren Anwendung der Einfluß einer Störung des Gleichgewichtes, wie ich glaube, fast ganz vernichtet werden kann. Die folgende Entwicklung dieser Ansicht der Sache, wird sie weiter erläutern.

.1.

Der zu einer gegebenen Zeit stattfindende Druck der Atmosphäre auf einen Punkt einer horizontalen Oberfläche ist von dem Orte des Punktes auf dieser Oberfläche abhängig; dieselbe Abhängigkeit findet auch bei der Wärme einer horizontalen Luftschicht statt, so wie auch bei jeder, auf den Stand der meteorologischen Instrumente, oder auf daraus zu ziehende Resultate wirkenden Störung des Gleichgewichtes der Atmosphäre. Indem man diese Abhängigkeit verfolgt, kann man den Einsluss der Störungen des Gleichgewichts auf die gesuchte Höhe eines Punktes über der Meeresijsche dadurch aus der Rechnung schaffen, dass man die daselbst beobachteten Stände des Barometers und Thermometers nicht mit Einer an Einem anderen Punkte gemachten ähnlichen Beubachtung. sondern mit Beobachtungen an mehreren, den ersteren umgebenden Punkten vergleicht. Denn aus diesen Beobachtungen: kann man durch Interpolation folgern, was die meteorologischen Instrumente an einem bestimmten Punkte der Lothlinie des Punktes von unbekannter Höhe angegeben haben würden, wenn man sie daselbst beobachtet hätte; die Vergleichung dieser reducirten Beobachtung mit der an dem zu bestimmenden Punkte wirklich gemachten ergiebt dann seine Höbe über der Meeresfläche. erlangt hierdurch die Zurückführung des nachtheiligen Falles auf den vortheilhafteren, nämlich auf den Fall des senkrechten Uebereinanderliegens zweier zu vergleichender Punkte. Ich werde jetzt die anzuwendende Art der Interpolation aufsuchen.

Einen Punkt auf einer horizontalen Fläche, deren Erhöhung über der Meeressläche ich durch z bezeichnen werde, werde ich durch die horizontalen, auf der Meeressläche liegenden Coordinaten z und y (etwa Entsernungen von dem Meridiane und dem Perpendikel auf den Meridian eines gegebenen Punktes) angeben. Eine von

dem Orte des Punktes auf der horizontalen Fläche abhängige Größe u kann denn unter die Form:

u=A+Bx+Cy+Dxx+Exy+Fyy+etc...(1)gebracht werden. Der Werth von u ist bestimmt, wenn die Coëfficienten A, B. C ... bekannt sind; es versteht sich jedoch, dass dieser Ausdruck, falls er nicht aus einer endlichen Anzahl von Gliedern besteht, nur für Werthe von x und y angewandt werden kann, welche nicht außer den Gränzen seiner Convergenz liegen. In sofern die Theorie der Größe u nicht als bekannt angesehen werden kann, kann über die Ausdehnung dieser Granzen nichts bestimmt werden; allein es leuchtet ein, dass der Ausdruck, falls & wirklich eine stetige Function von x und y ist, immer innerhalb gewisser Gränzen convergirt, und dass man ihn selbst auf seine Glieder der ersten Ordnung beschränken kann, wenn man nur z und y so klein annunmt, dass die höheren Ordnungen keinen merklichen Einfluss mehr erhalten. Ich worde annehmen. dass diese Bedingung wirklich erfüllt werde, und also: u=A+Bx+Cy .....(2)

setzen. Bis zu welcher Gränze diese Abkürzung statthaft ist, hängt von der Natur der Function u ab; wenn diese unbekannt ist, so können nur gemachte Beobachtungen der Werthe von z. für verschiedene Werthe von z. und

y, zeigen, ob diese die Granze der Anwendbarkeit der

Abkärzung überschreiten oder nicht.

Wenn man den Ausdruck von u auf seine drei ersten Glieder beschränkt, so reichen drei (an nicht in gerader Linie liegenden Punkten gemachte) Beobachtungen des Werthes von u zu seiner Bestimmung hin; mehrere Beobachtungen können benutzt werden der Bestimmung von A, B, C größere Sicherheit zu geben. Will man auch die Glieder der zweißen Ordnung berücksichtigen, so sind sechs Beobachtungen erforderlich, welche aber, wenn ihre Fehler die Bestimmung der Coëfficienten nicht

beträchtlich entstellen sollen, entweder siehr genan seyn, oder zu gräßeren Werthen von xund y gehören missen; für seiche Werthe von xund y würde aber der Zweisel über die Größe des Einstusses der Glieder der dritten und solgenden Ordnungen eine neue Unsicherheit erzeugen. Ich bin daher der Meinung, dass man den Ausdruck auf die Glieder der ensten Ordnung beschränken; und wo man mit diesen nicht ausreicht, auf seine Anwendung ganz Verzieht leisten müsse. Durch diese Beschränkung wird auch die Schwierigkeit, die zur Bestimmung von unöthige Anzahl von Beobachtungen herbeizuschaffen, so viel wie möglich verkleinert.

Indem nun a die Entfernung des durch a und y bestimmten Punktes einer Ebene von einer anderen Ebene wird, läuft: die Voraussetzung des Ausdruckes (2) darauf hinaus, die Größe. 2, aus deren beobachteten Werthen auf andere geschlossen werden soll, als durch eine gegen den Horizont geneigte Ebene begränzt anzunehmen. Wenn man, wie bisher, nur die Beobachtung Einer Barometerhöhe zur Vergleichung mit einer anderen anwendet, so sight man u als unveränderlich  $=A_r$  oder Luftschichten von gleicher Dichtigkeit als horizontal an; wenn man dagegen meine Ansicht verfolgt, also wenigstens drei Beobachtungen zur Vergleichung anwendet, so leistet man dadurch auf die Annahme der Horizontalität dieser Schichten Verzicht. Durch diese: Bemerkung wird anschaulich, von welcher Art der Gewinn ist, den ich herbeizuführen beabsichtige.

lch werde mich nicht auf drei Vergleichungspunkte beschränken, sondern eine willkührlich größere Zahl derselben (=n) annehmen, und die ihnen zugehörigen Werthe von x und y durch a', b'; a'', b''; ...a'', b''; so wie die beobechteten Werthe von u durch m', m'',...m'') bezeichnen. Man hat also A, B, C so zu bestimmen, dass die Summe der Quadrate der Größen:

$$m' - A - Ba' - Cb'$$
  
 $m'' - A - Ba'' - Cb''$   
 $\vdots$   
 $m^{(a)} - A - Ba^{(a)} - Cb^{(a)}$ 

ein Minimum wird. Aus dieser Bedingung folgen die Gleichungen:

$$(m) = n A + (a) B + (b) C$$

$$(am) = (a) A + (aa) B + (ab) C$$

$$(bm) = (b) A + (ab) B + (bb) C$$

welche man aber vereinfachen kann, wenn man (a)=0 und (b)=0 setzt, oder den Mittelpunkt der Coordinaten in den Schwerpunkt sämmtlicher Beobachtungspunkte verlegt. Sie verwandeln sich dann in:

$$(m) = n A$$

$$(am) = (aa)B + (ab)C$$

$$(bm) = (ab)B + (bb)C$$

und ergeben:

$$A = \frac{1}{n}(m)$$

$$B = \frac{(ab)(bm) - (bb)(am)}{(aa)(bb) - (ab)^{2}}$$

$$C = \frac{(aa)(bm) - (ab)(am)}{(aa)(bb) - (ab)^{2}}$$

also auch:

$$u = \frac{1}{n}(m) + x \frac{(ab)(bm) - (bb)(am)}{(aa)(bb) - (ab)^{2}} + y \frac{(aa)(bm) - (ab)(am)}{(aa)(bb) - (ab)^{2}} \cdot \dots (3)$$

Wenn die Punkte, an welchen die zur Bestimmung von u anzuwendenden Beobachtungen gemacht werden, immer dieselben bleiben, so kann man diese Formel noch bequemer für die Rechnung einrichten. Sie kann:

$$u = \frac{1}{n} + (m) \frac{m'}{N} \Big\{ [(aa)b' - (ab)a'] y - [(bb)a' - (ab)b'] x + \frac{m''}{N} \Big\{ [(aa)b'' - (ab)a''] y - [(bb)a'' - (ab)b''] x \Big\} + \text{etc.}$$

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

geschrieben werden, wo N den Nenner der Ausdrücke von B und C bedeutet. Führt man nun statt x und y die Entfernung r des Mittelpunkts der Coordinaten von dem Punkte, für welchen man den Werth von u kennen lernen will, und das Azimuth des letzteren =A, in die Rechnung ein, so dass

$$x=r \sin A$$
,  $y=r \cos A$ 

ist, und setzt man ferner:

$$(aa)b'-(ab)a' = \frac{N}{r'}\sin A'$$

$$(bb)a'-(ab)b' = \frac{N}{r'}\cos A'$$

$$(aa)b''-(ab)a'' = \frac{N}{r''}\sin A''$$

$$(bb)a''-(ab)b'' = \frac{N}{r''}\cos A''$$

u. s. w.,

so verwandelt (3) sich in:

$$u = \frac{1}{n}(m) + m' \frac{r}{r'} \sin(A' - A) + m'' \frac{r}{r''} \sin(A'' - A) + \text{etc.} \dots$$
wofür ich abgekürzt:

$$u = \frac{1}{n}(m) + p'm' + p''m'' + \dots + p^{(n)}m^{(n)} \dots (4)$$

schreiben werde. Die Werthe von A', A''..... $A^{(n)}$  und r', r''..... $r^{(n)}$  sind bei allen Anwendungen dieser Formel dieselben, und können also ein für allemal herechnet werden. Da die getroffene Wahl des Mittelpunkts der Coordinaten zur Folge hat, das

$$\frac{1}{r'}\sin(A'-A) + \frac{1}{r''}\sin(A''-A) + \text{etc.}...$$

für jeden Werth von A verschwindet, so können auch m',  $m'' ldots m^{(n)}$  um eine willkührliche Größe verändert werden, ohne daß

$$p'm'+p''m''+\ldots+p^{(n)}m^{(n)}$$

dadurch verändert wird; man kann also, wenn  $m', m'' \dots m^{(n)}$  große, zur Rechnung nicht bequeme Zahlen sind, statt

ihrer die kleineren Reste anwenden, welche sie nach der Subtraction einer willkührlichen Zahl übrig lassen.

Dass die Punkte, an welchen die zur Bestimmung von u führenden Beobachtungen gemacht werden, mit Rücksicht auf die Sicherheit dieser Bestimmung zu wählen sind, darf ich kaum erwähnen: so viel die Umstände erlauben, muss man dahin sehen, dass sie gleichförmig um den Raum vertheilt sind, in welchem die Höhen bestimmt werden sollen. Sollte man ihn für zu groß halten, so würde man ihn in Theile zerlegen können.

2

Ich werde nun annehmen, dass an verschiedenen Punkten des Umfanges eines Landes, in dessen Innerem man viele Höhen durch das Barometer bestimmen will, gleichzeitige Barometer- und Thermometer-Beobachtungen gemacht werden. Für alle diese Punkte nehme ich x und y, so wie auch ihre Höhe z über der Meeresfläche als bekannt an. Für einen derselben bezeichne ich die Coordinaten x und y durch a' und b', die Höhe z durch c', die auf eine bestimmte Temperatur des Quecksilhers bezogene Höhe des Barometers durch  $\beta'$ , die Temperatur der Luft, in Graden der Centesimalscale ausgedrückt, durch t', für den zweiten Punkt erhalten dieselben Buchstaben zwei Striche, für den dritten drei u. s. w. Für den Punkt, dessen Höhe zu bestimmen ist, werde ich die Zeichen x, y, z,  $\beta$ , t anwenden.

Die erste Anwendung, welche ich von der Formel (4) machen werde, soll in der Bestimmung der Temperatur T bestehen, welche in der Lothlinie des Punktes, dessen Höhe gesucht wird, in einer Höhe Z über der Meeresfläche stattfindet. Bezeichnet man die Aenderung der Temperatur für jede Toise der Aenderung der Höhe durch k, so hat man die Temperatur in der Höhe Z, in den Lothlinien der verschiedenen Vergleichungspunkte:

13 \* .

$$t' + k(c' - Z)$$
  
 $t'' + k(c'' - Z)$   
 $t''' + k(c''' - Z)$   
u. s. w.

Diese Temperaturen sollten, damit die Atmosphäre im Gleichgewichte seyn könnte, entweder gleich, oder wenigstens doch nur von der Polhöhe jedes der Punkte abhängig seyn; in der Wirklichkeit' ist aber hierauf nicht zu rechnen, und man kann aus denselben nur auf T schließen, indem man die im vorigen Paragraph erläuterte Interpolation darauf anwendet. Setz man demnach diese Ausdrücke der Temperaturen statt m', m''... $m^{(a)}$  in die Formel (4), so erhält man:

$$T = \frac{1}{n}(t) + p't' + p''t'' + \dots + p^{(n)}t^{(n)} + k\left\{\frac{1}{n}(c) + p'c' + p''c'' + \dots + p^{(n)}c^{(n)} - Z\right\}$$

Dieser Ausdruck wird unabhängig von k, wenn man die bis jetzt willkührlich gelassene Höhe über der Meeresfläche:

$$Z = \frac{1}{n}(c) + p'c' + p''c'' + \dots + p^{(n)}c^{(n)} \dots (5)$$

annimmt; man erhält dadurch:

$$T = \frac{1}{n}(t) + p't' + p''t'' + \dots + p^{(n)}t^{(n)} \dots (6)$$

welche Formeln also das angeben, was man für die Temperatur eines Punktes in der Lothlinie des zu bestimmenden Punktes, aus den an den Vergleichungspunkten gemachten Beobachtungen folgern kann.

Man kann nun die an den Vergleichungspunkten beobachteten Barometerhöhen auf die Höhe Z über der Meeressläche reduciren, indem man die daselbst stattfindende Temperatur = Tannimmt. Wenn man der Theorie und den Angaben im IV. Theile der Mécanique Céleste folgen will, und die auf Z reducirten, an den einzelnen Vergleichungspunkten beobachteten Barometerhö-

hen durch B',  $B'' \dots B^{(n)}$  bezeichnet, so hat man für den ersten dieser Punkte:

$$\log \left\{ \frac{B'}{\beta'} \left( \frac{a+c'}{a+Z} \right)^2 \right\} = \frac{(g)}{Kl} \cdot \frac{c'-Z}{1+\frac{c'+Z}{2a}} \cdot \frac{500}{500+t'+T}$$

in welcher Formel a=3266331 Toisen, und wenn man unter dem Logarithmen den Brigg'schen versteht und die Polhöhe durch  $\varphi'$  bezeichnet

$$\frac{(g)}{Kl} = \frac{1 + 0,002845 \cos 2 \varphi'}{9407,73}$$

ist, durch die Annahme dieser Zahlen werden c' und Z in Toisen ausgedrückt angenommen. Indem man

$$\log \left\{ \frac{a+c'}{a+Z} \right\}^2 = (c'-Z) \frac{0.86858896}{3266331}$$

setzt, folgt aus dieser Formel:

$$\left\{
\frac{\log B' = \log \beta' + (c' - Z)}{1 + 0.002845 \cos 2 \varphi'} \cdot \frac{500}{500 + t' + T} - \frac{1}{3760503} \right\} ..(7)$$

Für die übrigen Vergleichungspunkte sind die ihnen zukommenden Bezeichnungen statt der sich hier auf den ersten derselben beziehenden zu schreiben. Indem rechts von dem Gleichheitszeichen nur bekannte Größen vorkommen, kann man die Werthe von

$$log B'$$
,  $log B'' \dots log B^{(n)}$ 

berechnen. Sie würden sämmtlich übereinstimmen, wenn der Druck der Atmosphäre auf die in der Höhe Züber der Meeressläche besindliche horizontale Fläche, an allen Vergleichungspunkten gleich groß wäre. Die wirklich sich zeigenden Unterschiede, welche aus vorhandenen Störungen des Gleichgewichtes der Atmosphäre entstehen, werden durch die Anwendung der Formel (4) auf diese Werthe möglichst unschädlich gemacht. Man erhält dadurch die Barometerhöhe B in der Lothlinie des zu bestimmenden Punktes und in der Höhe Züber der Meeressläche, nämlich:

 $log B = \frac{1}{n} (log B) + p' log B' + p'' log B'' + .... + p^{(n)} log B^{(n)}...(8)$ Indem aber

$$\frac{1}{n}(c) + p'c' + p''c'' + \dots + p^{(n)}c^{(n)} = Z$$

$$p' + p'' + \dots + p^{(n)} = 0$$

ist, so verschwindet das letzte kleine Glied der Formel (7) aus dem Ausdrucke von log B; man kann dieses Glied also bei der Berechnung von log B',  $log B'' \dots log B^{(n)}$  weglassen.

Es ist nun noch nöthig, aus der Vergleichung der gefundenen Werthe von B, T, Z mit den an dem zu bestimmenden Punkte beobachteten  $\beta$  und t, die Höhe dieses Punktes z abzuleiten. Dieses geschieht durch die Umkehrung der Formel (7), in welcher in dem jetzigen Falle B,  $\beta$ , z, t statt B',  $\beta'$ , c', t' geschrieben werden. Man erhält dadurch:

$$z - Z = \frac{9407,73 \log \frac{B}{\beta} \cdot \left\{1 + \frac{z + Z}{2a}\right\} V}{1 + 0,002845 \cos 2\varphi}$$
 ....(9)

wo  $m{V}$  für

$$\frac{500+t+T}{500-\frac{9407,73}{7360503}(500+t+T)\frac{1+\frac{z+Z}{2a}}{1+0,002845\cos 2\varphi}}$$

geschrieben ist, allein ohne merklichen Fehler, mit dem allein von t+T abhängigen Factor:

$$\frac{500 + t + T}{498,74943 - \frac{t + T}{3997,3}}$$

vertauscht' werden kann. Dass man nicht nur diesen Factor in eine Tafel bringen, sondern auch die übrigen erfoderlichen Rechnungen durch zweckmäsig eingerichtete Taseln erleichtern, oder auch schon vorhandene anwenden wird, darf hier nicht weiter ausgeführt werden.

Durch das Vorhergehende ist die beabsichtigte Elimination der Störungen des Gleichgewichts der Atmosphäre, in so weit ich sie für ausführbar halte, erlangt worden. Die Höhen c', c'', c''', .... der Vergleichungspunkte über der Meeresfläche sind aber als bekannt angenommen worden, und es bleibt mir noch übrig, anzugeben, auf welche Art ich sie gefunden zu sehen wünsche. Wenn die Höhen der zu bestimmenden Punkte nicht von der Höhe eines der Vergleichungspunkte, sondern von der Meeresfläche an gezählt werden sollen, so muß offenbar wenigstens eine der Höhen c', c''.... $c^{(n)}$  anderweitig bekannt geworden seyn.

Ich denke mir Barometer und Thermometer an allen zu Vergleichungspunkten ausersehenen Punkten aufgestellt und daselbst befindliche Beobachter angewiesen. die Angaben derselben zu bestimmten Zeiten, etwa drei Mal täglich, anzuschreiben. Außer diesen Beobachtern muss noch einer vorhanden seyn, welcher, mit einem tragbaren Barometer und einem Thermometer versehen, sowohl die zu bestimmenden Punkte als auch die Vergleichungspunkte besucht. Er findet sich zuerst an dem Vergleichungspunkte I ein, vergleicht seine Instrumente einen Tag lang mit den daselbst aufgestellten, und geht dann nach dem Vergleichungspunkte II, den er aber nicht auf geradem Wege, sondern auf einem Umwege erreicht, welcher über alle diejenigen der zu bestimmenden Punkte führt, welche nicht gar zu weit aus der Richtung I bis II liegen; an jedem derselben verweilt er einen Tag, um seine Instrumente zu den Zeiten zu beobachten, zu welchen auf den Vergleichungspunkten beobachtet wird. Am Pankte II verweilt er einen Tag, um die Instrumente zu vergleichen; dann geht er, auf dieselbe Art wie er von I nach II gelangt ist, d. h. durch Umwege, von II nach III; nach der dortigen Vergleichung, von III nach IV u. s. w., bis er alle zu bestimmende Punkte berührt hat und wieder in I ankömmt. Die hier aus Neue vorzunehmende Vergleichung der Instrumente mus von dem unveränderten Zustande derselben während der Reise überzeugen. Eine Wiederholung dieser Reise mus das durch die erste Gesundene bestätigen, auch durch den Exsolg zeigen, ob die Vergleichungspunkte vielleicht zu weit von einander liegen, um, trotz der Interpolation, nicht noch merkliche Unsicherheiten übrig zu lassen. Wenn man dieses wegen zu großer Ausdehnung des Landes fürchtete, so würde es der Vorsicht angemessen seyn, einen der Vergleichungspunkte in das Innere des Landes zu verlegen, so das die Interpolation auf weniger entsernte Beobachtungspunkte gegründet werden könnte.

Indem man durch den wiederholten Besuch aller Vergleichungspunkte und durch die Vergleichung der an denselben befindlichen Instrumente mit den Instrumenten des Reisenden ein sicheres Mittel erhält, die beständigen Unterschiede aller angewandten Instrumente zu erkennen, so kann man diese Unterschiede völlig aus der Rechnung schaffen, also die beobachteten Zahlen auf die zurückführen, welche man mit einem und demselben Apparate an allen Punkten erhalten haben würde. In Beziehung auf das Thermometer sind jedoch bekanntlich sichere Mittel vorhanden es, durch Anwendung einer Verbesserungstafel, absolut richtig zu machen, so dass es sich eigentlich nur um die Vergleichung der Barometer handelt.

Die auf diese Art berichtigten Beobachtungen werden die Unterschiede der Höhen  $c', c'', \ldots c^{(n)}$  geben, wenn sie lange genug fortgesetzt sind, um die Annahme der Verschwindung des Einflusses der Störungen aus ihrem mittleren Resultate zu rechtfertigen. Wie lange die Fortsetzung gemacht werden muß, um zu dieser Annahme zu berechtigen, kann im Allgemeinen nicht angegeben werden; ihre Dauer hängt von den Entfernungen und auch von der Beschaffenheit des Landes ab, denn es ist

leicht zu übersehen, dass die Annäherung an einen mittleren Zustand in einem nicht sehr unebenen Lande frü:
her eintreten wird, als in einem mit hohen Bergen bedeckten, welche selbst fortwährende Störungen des Gleichgewichtes erzeugen. Ich glaube aber, dass in Fällen, in
welchen die Anwendung der hier mitgetheilten Methode
wirklich versucht werden möchte, eine Fortsetzung der
Beobachtungen an den Vergleichungspunkten, durch zwei
volle Jahre hindurch, zwei einjährige Mittel liefern würde,
deren Uebereinstimmung die Furcht vor merklichen, übriggebliebenen Fehlern zum Schweigen bringen würde. Ich
würde übrigens für zweckmäsig halten, Beobachtungen,
welche durch ganz örtliche Störungen, d. h. Gewitter
und hestige Stürme, entstellt sind, von dem Mittel auszuschließen.

So wie über die Dauer der zur Bestimmung der Höhen der Vergleichungspunkte dienenden Beobachtungen vor einem gemachten Versuche nichts festgesetzt werden kann, so ist auch vorher der wahrscheinliche Fehler nicht anzugeben, welchen ein einmaliger Besuch eines zu bestimmenden Punktes übrig lassen wird. Ob er unbedeutend oder merklich wird, hängt allein davon ab, ob die Entfernungen nicht zu groß oder zu groß sind, um der Interpolation Sicherheit zu geben. Für Entfernungen bis zu einer gewissen Gränze hat sie volle Sicherheit; diese Gränze kann aber nur durch gemachte Versuche bestimmt werden. Man würde sehr leicht eine Uebersicht über die zu erwartende Sicherheit erlangen, wenn man zwischen zweien, vielleicht 30 Meilen von einander entfernten Oertern, an welchen fortlaufende Barometerbeobachtungen gemacht werden, noch ein Barometer in der Richtung und etwa in der Mitte zwischen beiden aufstellte, und dieses einige Monate lang gleichfalls beobachtete; zeigte dieses Barometer Aenderungen, welche dem Mittel der durch die beiden äußeren angegebenen sehr nahe gleich sind, so kann man daraus schließen, dass die Entfernung

von 30 Meilen nicht zu groß ist, um die Interpolation zu erlauben; im entgegengesetzten Falle muß man sich auf kleinere Entfernungen beschränken.

4.

Ich glaube die vorgeschlagene Methode noch anschaulicher machen zu können, wenn ich ein vollständiges Beispiel davon gebe. Es ist zwar nur ein fingirtes, was aber den eben angegebenen Zweck seiner Mittheilung nicht beeinträchtigt.

Ich nehme an, dass man für die oben schon erwähnte barometrische Nivellirung von Preussen fünf Punkte zu Vergleichungspunkten gewählt habe, nämlich Königsberg, Gumbinnen, Johannisburg, Thorn und Danzig, und dass ihre Entfernungen von dem Meridiane von Königsberg und dem Perpendikel (in Meilen ausgedrückt) folgende Werthe haben:

•	æ	y
Königsberg	0,0	0,0
Gumbinnen '	+14,4	<del>-</del> 1,9
Johannisburg	+11,3	- 15,2
Thorn	. —16,5	-25,4
Danzig' .	<b>—16,0</b>	- 5,5.

Das arithmetische Mittel dieser Zahlen ist:

$$-1,36; -9,60;$$

man hat also die auf den im 1sten Art. angenommenen Mittelpunkt bezogenen Coordinaten der fünf Vergleichungspunkte:

$$a^{I} = + 1,36$$
 $a^{II} = + 15,76$ 
 $a^{II} = + 12,66$ 
 $a^{II} = + 12,66$ 
 $b^{II} = - 5,60$ 
 $a^{IV} = -15,14$ 
 $a^{V} = -14,64$ 
 $b^{V} = + 4,10$ 

Hieraus findet man:

(aa) = 854,054; (ab) = -235,727; (bb) = 449,269 und ferner:

$$log N = 5,51605$$

$$A^{I} = 71^{\circ} 23',4 \qquad log \frac{1}{r^{I}} = 8,43769$$

$$A^{II} = 49 \quad 10,5 \qquad log \frac{1}{r^{II}} = 8,61750$$

$$A^{III} = 337 \quad 37,9 \qquad log \frac{1}{r^{III}} = 8,15846$$

$$A^{IV} = 238 \quad 21,0 \qquad log \frac{1}{r^{IV}} = 8,78594$$

$$A^{V} = 179 \quad 29,0 \qquad log \frac{1}{r^{V}} = 8,23316.$$

Diese Zahlen dürfen nur ein für allemal berechnet werden, und dienen zur Berechnung der sich auf jeden der zu bestimmenden Punkte beziehenden Formel. Wäre z. B. an einem Punkte beobachtet, dessen Entfernungen vom Königsberger Meridian und Perpendikel —3,0 und —8,2 wären, also auf den angenommenen Mittelpunkt der Coordinaten bezogen:

$$x = -1.64$$
  $y = +1.40$ ,

so würde für diesen Punkt

$$A=310^{\circ} 29',2, log r=0,33371$$

seyn, und man würde für ihn erhalten:

$$log p^{I} = 8,70490$$
  $log p^{IV} = 9,09819 n$   
 $log p^{II} = 8,94619$   $log p^{V} = 8,44463 n$ 

Nimmt man die Höhen der Vergleichungspunkte über der Meeresfläche, die daselbst beobachteten und auf eine bestimmte Wärme des Quecksilbers bezogenen Barometerhöhen und die Temperaturen der Luft, folgendermassen an:

$$c^{I} = 11^{T},0$$
  $\beta^{I} = 337,81$   $t^{I} = 16^{\circ},3$   
 $c^{II} = 42^{\circ},0$   $\beta^{II} = 335,40$   $t^{II} = 15^{\circ},9$   
 $c^{III} = 125^{\circ},0$   $\beta^{III} = 328,63$   $t^{III} = 16^{\circ},4$   
 $c^{IV} = 45^{\circ},0$   $\beta^{IV} = 335,61$   $t^{IV} = 18^{\circ},6$   
 $c^{V} = 10^{\circ},0$   $\beta^{V} = 338,00$   $t^{V} = 14^{\circ},0$ 

so erhält man daraus:

$$Z=46^{T},7195;$$
  $T=15^{\circ},9818.$ 

Diese Werthe von Z und T in die Formel (7) gesetzt, ergeben, wenn man das letzte Glied derselben wegläßt:

$$log B^{I} = 2,52511$$
 $\varphi^{I} = 54^{\circ} 43'$  angenommen

  $log B^{II} = 2,52509$ 
 $\varphi^{II} = 54$  35
 - '

  $log B^{II} = 2,52452$ 
 $\varphi^{II} = 53$  37
 - '

  $log B^{IV} = 2,52566$ 
 $\varphi^{IV} = 53$  1
 - '

  $log B^{V} = 2.52524$ 
 $\varphi^{V} = 54$  21
 - '

Die Formel (8) giebt endlich  $\log B$  = 2,52504. Man hat also die Beobachtungen an den fünf Vergleichungspunkten auf Eine für einen Punkt geltende, welcher in der Lothlinie des zu bestimmenden Punktes 46<sup>T</sup>,7195 über der Meeressläche liegt, reducirt, und für den ersteren gefunden:

$$log B = 2,52504$$
  $T = 15^{\circ},9818$ .

Die Vergleichung dieser Beobachtung mit der an dem zu bestimmenden Punkte gemachten ergiebt die gesuchte Höhe desselben auf die gewöhnliche Art nach der Formel (9).

III. Resultate der in den Jahren 1828 bis 1833 auf dem meteorologischen Observatorium der Universität zu Kasan angestellten Barometerund Thermometer-Beobachtungen, gesammelt und berechnet von E. Knorr, Professor der Physik 1).

Mittlerer Barometerstand in Millimetern bei 0°.

Jahr.	9 Uhr Morgens.	12 Uhr Mittags.	3 Uhr Nachmitt.	9 Uhr Abends.	Mittel.
1828	755,05	754,73	754,58	754,72	754,77
1829	757,11	757,01	756,72	756,72	756,89
1830	756,58	756,58	756,40	756,39	756,49
1831	755,70	755,59	755,42	755,66	755,59
1832	754,60	754,64	754,71	754,39	754,59
1833	755,28	755,14.	755,00	755,06	755,12
Mittel	755,72	755,61	755,47	755,49	755,57

<sup>1)</sup> Mitgetheilt in russischer Sprache von Alexander von Hum-

Nach früheren Beobachtungen des Hrn. Prof. Kupffer steht das Instrument 2,5 Millimeter zu niedrig, die also noch addirt werden müssen.

## Höhe von Kasan über der Meeresfläche.

Die geographische Breite von Kasan ist, nach früheren Beobachtungen des Hrn. Prof. Littrow, 55° 48'. Dieser Breite entspricht an der Meeressläche ein mittlerer Barometerstand von 763,8 Millimetern. Wenn wir den mittleren Barometerstand für Kasan zur Mittagsstunde 755,61+2,5=758,11 Millimeter, die mittlere Temperatur zu derselben Zeit 4°,8 C. und die entsprechende Temperatur der Meeressläche 5°,0 C. annehmen, so finden wir die Höhe des meteorologischen Observatoriums der Universität 60.9 Meter über den Ocean. Die Beobachtungen vom Jahre 1829 geben 44,9 Meter als Minimum der Höhe, und die von 1832 71,2 Meter als Maximum der Höhe. Die Höhe des Universitätshofes über der Wasserfläche der Wolga an der Mündung der Kasanka macht ungefähr 23 Meter aus; folglich liegt die Wasserfläche der Wolga an der Mündung der Kasanka 37.9 Meter oder 124.67 Fuss höher als die Meeressläche. Jahre 1824 fand der Ingenieur Pantelejeff durch Nivelliren, dass die Anhöhe bei dem Festungsthore in Kasan 119,57 Fuss über der Wassersläche der Wolga liege, und das Nivellement vom 25. August 1824 bestimmte die Höhen des Schwarzen Sees 51,50, des Bannisees 56,05, des Festungsthores nach der Stadt zu 99,99, des Fischmarktes 19,39, des sogenannten Schmiedethores (Kusnetschny) nach dem Markte zu 70,54, des Schmiedethores dem See zu 64.47 Fuss über der Fläche der Wolga.

boldt, und wichtig wegen der Höhe des Caspischen Meeres-Spiegels. Die Zeit ist durchgängig nach neuem Styl gerechnet, und die Thermometergrade sind überall hunderttheilige.

Thermometer-Beqbachtungen.

Mittlere Temperatur in Centesimalgraden für die einzelnen Momte der Jahre 1828 bis 1833 aus den um 9 Uhr Morgens und um 9 Uhr Abends angestellten Beobachtungen.

Monate.	1828.	1829.	1830.	183L	1832.	1833.
Jan.	-18,19	-18,77	-14,97	-12,94	-16,52	<del> 17,60</del>
Febr.	-19,69	14,70	-11,74	- 9,25	-10,11	-11,60
März	<b>—</b> 6,63	<b>— 8,03</b>	- 8,65	<b> 6,53</b>	<b> 9,42</b>	- 8,30
April	+ 4,50	+ 0,70	+ 3,46	+3,53	+ 1,48	+ 3,65
	+13,44					
Juni	+18,37	+16,68	+19,16	+13,96	+14,16	+17,10
Juli '	+18,62	+20,50	+19,84	+17,97	+17,90	<b>-+-20,40</b>
Aug.	+17,31	+16,63	+19,42	+14,16	+13,45	<b>+15,50</b>
Sept.	+ 8,44	+11,29	+11,42	+ 8,58	+ 8,85	<b>+ 9,7</b> 5
Oct.	<b></b> 3,12	+ 3,23	+ 4,39	-0,23	<b>+</b> 1,55	<b>+ 1,35</b>
Nov.	<b></b> 5,69	<b>— 3,71</b>	<b> 1,22</b>	<b> 4,33</b>	<b> 7,55</b>	<b>+</b> 0,25
Dec.	<b>—17,94</b>	16,29	<b>— 6,26</b>	10,82	15,20	-12,55

Mittlere Temperatur für die Jahre 1828 bis 1833 aus den um 9 Uhr Morgens, 12 Uhr Mittags und 3 Uhr Nachmittags angestellten Beobachtungen. Gentesimalgrade.

Jahr.	9 Uhr Morgens.	12 Uhr Mittags.	3 Uhr Nachmittags	9 Uhr Abends.	'Mittlere monatliche Temperat
1829 1830 1831 1832 1833	+1°,67 +1 ,90 +4 ,26 +2 ,56 +1 ,15 +2 ,20	+4°,15 +4 ,32 +6 ;78 +4 ,72 +3 ,62 +5 ,30 +4°,81	+4°,79 +4 ,75 +6 ,70 +5 ,02 +3 ,99 +5 ,70	+0°,95 +1 ,32 +3 ,25 +1 ,76 +0 ,71 +1 ,90 +1°.65	+1°,31 +1 ,61 +3 ,75 +2 ,16 +0 ,93 +2 ,05 +1°,97

Im Verhältniss zur mittleren Temperatur war das Jahr 1832 das kälteste, 1830 das wärmste. Die Differenz ist 2°,82.

Mittlere Temperatur für die einzelnen Monate der benannten Jahre, aus den um 9 Uhr Morgens, 12 Uhr Mittags, 3 Uhr Nachmittags und 9 Uhr Abends angestellten Beobachtungen. Centesimalgrade.

Monate.	9 Uhr Morgens.	12 Uhr Mittags.		9- Uhr Abends.	Mittlere monatliche Temperat.
Januar	_16,68	-14,75	-14,76	-16,32	-16,50
Februar	-12,98	-10,01	- 9,75	-12,72	-12,85
März	<b>- 7,87</b>	- 4,41	<b> 3,66</b>	<b>7,98</b>	<b> 7,93</b>
April					<b> 2,88</b>
Mai	+11,95	+14,47	+15,10	+10,26	+11,10
Juni '	+17,53	+19,98	+20,48	+15,62	+16,57
Juli	+20,16	+22,82	+23,25	+18,26	+19,21
August	+16,59	+19,60	+20,06	+15,58	+16,09
September	+10,07	+13,74	+14,30	+ 9,38	+ 9,72
October	+2,51	+ 4,97	+ 5,09	+ 1,97	+2,24
November	- 3,88	2,60	<b>- 2,68</b>	- 3,53	<b>— 3,71</b>
December					-13,19

## Mittlere Temperatur in Kasan.

In den Jahren 1828 bis 1831 wurden die Beobachtungen des Maximums des Steigens und des Sinkens des Thermometers am Tage zuweilen unterbrochen; um nun die mittlere Temperatur zu berechnen, müssen wir zu folgenden Voraussetzungen unsere Zuflucht nehmen.

Für Kasan kann man das höchste mittlere Steigen um 3 Uhr Nachmittags +1°,0 annehmen. Das höchste Smken aber aus den Beobachtungen um 9 Uhr Morgens und um 3 Uhr Abends kann man als das mittlere Sinken der Temperatur annehmen. Wir finden also die mittlere Temperatur in Kasan binnen 4 Jahren 2,13 C., für das Jahr 1832, mit Berücksichtigung des Maximums des Steigens und des Sinkens, erhalten wir also 0°,78 C., und für das Jahr 1833 2°.08.

Rechnen wir zu diesen Zahlen auch die Zahlen für die Jahre 1828 bis 1831 zu, so finden wir die mittlere Temperatur in Kasan == 1°,89 C.

Höchste und niedrigste Temperatur jeden Monats im Jahre 1832, wie auch ihre Differenzen, in Centecimalgraden.

Monate.	Maxii	num	Minir	num	Höchste der tägli	Differenz ch. Temp.	Monati. Differenz
	Grade.	Tag.	Grade.	Tag.	Grade.	Tag.	d. Temp.
Jan.	- 0,6	30	_33,1	8,9	13,7	3	32,5
Febr.	+ 1,9	7	-25,0	27	10,0	3 3	26,9
März	+ 2.8	<b>28</b>	-25,0	6	15,5	6	27,8
Apr.	+15,3	30	<b>— 8,4</b>	10	14,3	<b>30</b> -	23,7
Mai	+25,0	18	+ 1,0	2	14,3	2; 18	24,0
Juni	+25,0	20; 21	+ 2,5	13	17,0	26	22,5
•		<b>27</b> ; 30					•
Juli	+30,1	11	+ 6,8	25	18,0	4	23,3
Aug.	+23,7	14	+ 3,7	<b>28</b>	14,8		20,0
Sept.	+25,1	4	_	25	18,3	3	25,1
Oct.	+14,8	14.	<b>— 7,6</b>	28	17,4	9	22,4
Nov.	+4,1	3	-31,8	<b>25</b>	9,4	<b>20</b> ·	35,8
Dec.	<b>—</b> 5,0	12	<b>—26,1</b>	5,14	14,4	19	21,1

Höchste und niedrigste Temperatur jeden Monats im Jahre 1833, wie auch ihre Differenzen; in Centesimalgraden.

Monate		imam.	Minin	um.		e tägliche ferenz.	Monatl. Temp.
	Grade.	Tag.	Grade,	Tag.	Grade.	Tag.	Differ.
Jan.	_ 1,0	8	<b>_30,0</b>	2	12,9	12 .	29,0
Febr.	+ 2,3	13	-29,9	1	20,4	19	32,2
März	+ 4,4	26	-21,1	2	19,2	22	25,2
April	+22,0	27	-12,0	1	15,1	24	34,0
Mai	+22,7	2	<b>— 1,5</b>		21,5	2	24,2
Juni _	+31,1	20	+ 3,4	26	17,9	26	27,7
Juli 💆	+34,4	13	+ 8,7	31	18,2	25	25,7
Aug.	+26,2	4; 12; 25	+6,2	8; 21	18,4	25	20,5
Sept.	+30,0	6	- 6,2	27	21,1	2; 4; 6; 10	36,2
Oct.	+12,0	3	- 9,5		14,5	20	21,5
Nov.	+ 8,0	5	-16,5		12,0	29	24,5
Dec.	+ 1,4	ا مما	30,4		19,4	24	31,8

IV. Wasserstände, beobachtet zu Pillau in den Jahren 1815 bis 1834; vergleichend zusammengestellt durch G. W. Bannasch. Navigations-Lehrer und Schiffsführer.

Die schon so oft in Anregung gebrachte Veränderung des Wasserstandes der Oetsee im Bothnischen Meerbusen, scheint sorgfältigen Beobachtungen über den Stand desselben Gewässers an endern Punkten ein Interesse zu geben.

Tritt aber das Resultat solcher Beobachtungen erst später hervor, indem es sich nur aus der Vergleichung derselben mit späteren ähnlichen ergiebt, so wird eben hiedurch Bedingung, die Beobachtungen der gegenwärtigen Zeit aufzubewahren, damit sie, vielleicht nach einem halben Jahrhundert, mit Sicherheit lehren mögen, ob das Wasser der Ostsee vergleichungsweise mit einem festen Punkte eine Veränderung erlitten hat oder nicht.

Hier sind seit 19 Jahren täglich am Mittage durch den Lootsen-Commandeur Beobachtungen angestellt, durch welche der Wasserstand auf einen festen Punkt bezogen worden ist, den man, aller Wahrscheinlichkeit nach, nech nach geraumer Zeit wird wieder erkennen können.

Dieser feste Punkt ist: die untere Kante des scheiielrechten Bogens des Einganges zum Leuchtthurm, oder ouch die untere Kante des Widerlagers dieses Bogens.

Die Art, wie man sich des Unterschieds des Niveaus. des Maasses, an welchem die Beobachtungen unmittelbar angestellt werden, und dieses festen Punktes versichert hat, will ich zuerst kurz beschreiben.

14

Nachdem an den im Lootsenhafen eingerammten Pfahl (siehe Fig. 1 und 2 Taf. III, wo im Grundriss der Pegel bei a steht), an den ein Maassstab, in preussische Fusse getheilt, zur Beobachtung der Wasserstände angenagelt ist, und der als Normalpegel dient, eine Latte befestigt war, die genau 16 Fuse über den Nullpunkt des Pegels hervorragte, fand der Hafen-Bauinspector, Hr. Petersen, am 28. Mai 1811, dass der obige feste Punkt noch 7 Fuss 4,5 Zoll über dieser Latte, also 23 Fuss 4,5 Zoll über dem Nullpunkte des Pegels liegt.

... Am 6. Januar 1831 revidirte der damalige Hafen-Baninspector, jetzige Oberbaurath, Hr. Hagen, indem er wieder den Pegel auf 16 Fuß verlängerte, jenes Nivellement, und fand den Nullpunkt 23 Fuß 4,9 Zoll unter dem festen Punkte, während er vor 20 Jahren 23 Fuss 4,5 Zoll darunter lag; bemerkt aber, dass diese Differenz nicht einer wirklichen Verrückung des Pegels, sondern, wie er glaubt, dem ersten Nivellement, welches mit der gewöhnlichen Kanalwage vollzogen wurde, zuzuschreiben sey; während er mit Fernrohr und Fadenkreuz operirte. Darauf verglich er auch noch den schwimmenden Regel, der dicht neben dem Normalpegel in b befindlich ist, an welchem die täglichen Beobachtungen gemacht werden, und glaubte bei dem Wellenschlage 0,5 Zoll weniger als am Normalpegel abzulesen, welcher Unterschied jedoch bei ruhigem Wasser auf 0,1 Zoll schwinden möchte.

Was die Art der Beobachtungen anbewifft, so werden diese, wie erwähnt, am schwimmenden Pegel angestellt, der aus einer hölzernen Kugel besteht, welche eine Stange trägt, die sich zwischen Klammern an einem getheilten Maasstabe, vom Wasser getragen, auf und nieder bewegt, und so ihren Nullpunkt, der mit dem des Normalpegels correspondirt, an der Theilung vorbeischiebt.

Aus den bei der Königlichen Regierung zu Königs-

berg außbewahrten Wasserstandstabellen, welche Kopieen der bei der Königlichen Hafen-Polizei-Commission zu Pillau befindlichen Originale sind, habe ich die mittleren Resultate gezogen, welche die angehängten Tafeln enthalten. Zur Erklärung meines Verfahrens und der daraust entstandenen Tafeln wird Folgendes hinreichen.

Die Originaltabellen enthalten unter jedem Tage die Windesrichtung und Wasserhöhe in Fussen und Zollen. Sie beginnen ursprünglich im Jahre 1811, sind in demselben aber nur Peilungen des Seegatts, d. h. Tiefemessungen in der Rinne vom Ende der Mole bis zur tiefen See zwischen den vor dem Einlauf zu Pillau lagernden Sandhänken. Die folgenden Jahre, bis 1815. sind mangelhaft; letztgenanntes Jahr enthält auch nur 244. Beobachtungen, die aber zu den Vergleichen binzugezogen sind, weil sie die 8 letzten Monate vollständig umfassen. So hat man bis zum Beginn des Jahres 1834 eine Reihe von 18 Jahren 8 Monaten. Ich ordnete diese 6819 Beobachtungen nach den 16 Compasstrichen: Nord; Nord-Nord Ost Nord Ost, Ost Nord Ost, Ost Ost Sud-Ost, Sud-Ost, Sud-Sud-Ost, Sud, Sud-Sud-West, Sud-West, West-Sud-West, West, West-Nord-West, Nord-West und Nord-Nord-West, und fügte eine 17te Columne für Windstille oder schnell veränderlichen Wind. Veränderlich oder Still überschrieben, hinzu. Hieraus ergab sich die Tafel A) Seite 215, Folgendes: die erste senkrechte Spalte giebt, wie die Ueberschrift sagt, die Windesrichtung, die zweite: A. d. B. überschriebene, die Anzahl der zur nebenstehenden Windesrichtung gehörigen Beobachtungen, deren Mittel in der dritten steht, also der mittlere Wasserstand bei jeder einzelnen Windesrichtung ist, so dass die zweite und dritte Columne sich bei jedem Jahre wiederholen. Die achtzehnte Horizontalspalte, Mittel überschrieben, entstand, indem ich jeden mittleren Wasserstand, mit der zugebörigen Anzahl der 14 +

Beobachtungen multiplicirt, summirte und dann das Mittel durch Division mit der Anzahl der Tage jedes Jahres, also mit 365 oder 366, suchte, ausgenommen im Jehre 1815, wo nur 244 Beobachtungen, wie oben erwähnt, stattfanden.

Auch von einer anderen Seite lässt sich die Sache betrachten, nämlich in Betreff des Einflusses der einzelnen Winde. Denkt man sich jede Horizontalspalte der Tafel A durch alle 19 Jahre durchgehend mit der nebenstehenden Anzahl der Beobachtungen wieder multiplicirt, summirt und durch die Quersumme aller Beobachtungen jeder Reihe dividirt, so erhält man nicht das Mittel der Wasserstände jedes Jahres, sondern jeder Windesrichtung.

Die kleine Tafel B erklärt sich aus der Ueberschrift; sie giebt in der Spalte, Mittel genannt, die Anzahl der Tage, an denen im Durchschnitt aus 18 Jahren der Wind, die Richtungen Nord, Nord-Ost, Ost, Süd-Ost, Süd-Ost, Süd-West, West, Nord-West und Veränderlich annimmt. Die beiden letzten Horizontalspalten enthalten dasselbe für die Gegend der Elbmündung und der helländischen Küsten vergfeichungsweise hingestellt (aus dem Handbuch der Schifffahrtskunde. Hamburg 1832. S. 414.).

Für jetzt käst sich aus den Taseln nur Folgendes schließen:

I. Der mittlere Stand der Ostsee über dem Nullpunkte des Pegels, oder unter dem festen Punkte (wenn man den Unterschied beider mit Ober-Baurath Hrn. Hagen 23 Fuß 4,9 Zoll annimmt, ist in den einzelnen Jahren:

•	Anzahl der	VV ass	erstände
Jahre.	Beobachtun- gen.	über dem Nullpunkte.	unter dem festen Punkte.
1815	244	7' 8",602	15' 8",298
1816	366	7 9 ,017	15 7,829
1817	365	8 0,488	15 4,412
1818	365	7 8,290	15 8,610
1819	365		15 9,656
1820	366	7 7,244 7 6,683	15 10 ,217
1821	365	7 10 ,441	15 6,459
1822	365	7 11 ,709	15 5,191
1823	365	7 6,339	15 10 561
1824	366	7 11 ,126	15 5,774
1825	565	7 11 ,800	15 5,100
1826	365	7 5 ,879	15 11 ,021
1827	365	7 7,882	15 9,018
1828	366		15 7,813
1829	365	7 6,524	15 10 ,376
1830	- 365	7 6,918	15 9,982
1831	365	7 5,162	15 11 ,738
1832	366	7 6,697	15 10 ,203
1833	365	7 6,877	15 10 ,023

beobachtet worden. Das Mittel für das Jahr 1824 geltend, ist, wenn man wieder die einzelnen Mittel mit der Anzahl der Beobachtungen jedes Jahres multiplicirt und durch 6819 als Summe aller dividirt:

über dem Nullpunkte

unter dem festen Punkte 15' 8",5453.

Oder wenn man die Mittel aus den einzelnen Jahren addirt und mit 19 als Anzahl der Jahre dividirt, respective 7' 8",3589 15' 8",5411.

U. Im Verlause der 19 Jahre ist keine Zunahme oder Abnahme bemerkbar, welche außer dem Umfange der durch zufällige Ursachen herbeigeführten Schwankungen der mittleren Wasserstände für die einzelnen Jahre läge.

III. Der Einflus des Windes kann nach folgender Zusammenstellung geschätzt werden:

Windesrichtung.	1 Wass	rstand
4 v indestricutang.	über dem Nullpunkt.	unter d. festen Punkte.
Veränderlich		
oder Still	7' 7",113	15' 9",787
Nord	7 10,778	15 6,122
NNO	7 10 287	15 6 613
NO	7 8,921	15 7,979
ONO.,.,.	7 7,467	15 9,433
Ost		15 11 ,981
OSO	7 4,919 7 3,409	16 . 1 ,491
so	7 4,549	16 0,351
\$\$0	7 4,479	16 0,421
Süd	7 5,686	15 11,214
ssw	7 6,615	15 10 285
SW.	7 8,582	15 8,318
wsw	7 10,229	15 6,671
West	7 11,654	15 5,246
WNW	7 10,884	15 6,016
NW	7 11,693	15 5,207
NNW	7 11 502	15 5.398

Windestichtung.	A. d. B.	1815.	A. d. B.	1816.	A. d. B.	1817.	A. d. B.	-	1818.
Veränderlich					·	,			
oder Still		Ì					9	œ	
	8	2	<b>8</b> 8	7' 10",103	2	8' 5",267	61	_	•
CZZ	.00		12	9	ro	7	01	2	900
CN	87		17	œ	92	7 11 577	15	5	
ONO	7	Ģ	II	10	-	<b>,</b>	4	7	•
O	25	့က	88		27	7 5,414	56		4.769
080	90		25	.*	ನ	€.	18	7	3.167
\$	61	7 3.789	9	7 8,120	2	7 9.125	88	7	ည
SSO	6	0000 2	(4)	90	9	30	<u></u>	-	2.667
Pags.	00	-	83	7 6.864	21	20,	07	-	
SSW	91	9	91	<b>9</b> 0	91	2	23		
SW	Ĝ	7 9,138	44	G	ž	<u>,                                    </u>	:E	7	
WSW	<u> </u>	Ξ	23	7 NO .652	ಜ		27	7 1	
***	34	œ	24	7	45	ı	22		
WNW	6	000.0	23	7 10,870	32	8 1,312	27	00	0.815
×	34	•	38	7 10,184	34	ന ,	94		
NNW.	_	000,6 8	13	000,0 8	13	8 7,384	70	_	
Mittel aus	244	7' 8',602	306	1/0,'6 ./	365	8' 0'',488	365	7,	8",290
			•		•		•		

Windesrichtung.	A. d. B.	1819.	A. d. B.	1820.	A. d. B.	1821.	A. d. A.	1822.
Veränderlich								-
oder Still	g	7' 6".043	ې	7, 4".000	က	7' 4",000	11	7' 10",273
Nord	9	₩ 8.789	1	7 8,091	11	8 0,727	2	7 11,150
NNO	14	7 10 857	12	7 10 250	•	7 9,889	10	8 000,0
NO.	13	7 9.461	2	7 8,923	2	8 1,600	12	7 11,417
ONO	<b>o</b> ,	7 7 0000	H	7 7,182	<b>∞</b>	7 6,875	9.	8 5,500
Ost		7 3.913	8	7 4.304	19	7 7,316	18	7 8,944
080	35	7 4.187	17	7 3.823	23	7 4.870	15	7 7,867
80.	R	7 3.758	65	7 3,097	23	010.8 2	31	7 7,710
, 8so.	2	7 1.000	6	7 4.000	<u></u>	7 .5 ,000	00	7 7,875
Sud	` <b>8</b>	7, 5,055	9	7 3,562	11	7 11,545	14	7 4 ,929
SSW.	91	7 7.812	19	7 5,368	8	7 10 650	18	8 0,389
SW.	43	7 7,139	45	7 6,067	733	7.10,616	61	8 0,295
WSW.	91	7 9.500	56	7 6,654	ဓ	7 11,333	20	8 1,450
West	. 16.	7 8,812	33	7. 7.437	35	7 11,514	53	8 2,310
WNW.	24	7 10,417	32	7 9.500	æ	7 11,606	34	8 3,677
N.W.	45	7 11 578	37	7 8.892	34	8 1,912	-44	7 11,977
NNW.	<b>œ</b>	7 6,500	56	7 9,346	14	8 0,714	19	8 2,158
Mittel aus	365	7, 7",244	366	7' 6",683	365	7' 10",441	365	7' 11",709

Ź.
_
O
₩
ď
Η
٠.

Wendoerichtung.	A. 4. 'B.	. 1823	A. d. B.	1824.	A. d. B.	1825.	A. d. B.		1826.	
Veranderlich					,		-			
oder Still .	37	7' 7"946	R	7, 8",696	R	7' 9",522	23	ĵ.	4",43	10
Nord	5	7 7,571	17.	7 11,588	22	8,909	18	-	0.03	٠,
NNO	<u>دئ</u>	7 2,667	15	7 10,867	2	8 8,400	9	-	6,83	60
NO.	2	7 6,300	01	7 8,100	13	8 1,769	13	-	19'6	١٥.
ONO	14	7 8,357	13	7 6,769	6	7 8 222	4	_	12. T	0
O.	2	6 10,467	14	7 6,143	20	7 7,450	13	-	4,923	
080	3	6 10,613	17	77,177	27	7 4,000	97	-	30,	317
SO	<b>22</b>	7 2 ,393	15	7 7,133	<del>2</del>	7 8,450	75	-	2,19	_
SSO.	φć	7 3,250	10	7 7,600	6	7 6,889	17	-	3,353	m
Süd	25	7 3,000	91	7 9.938	8	7 7,556	20	_	3.10	0
SSW.	81	7 7.833	<u>2</u> 2	7 9,227	R	7 10,909	36	_	89 83	60
SW.	8	7 1,528	32	8 2,812	45	7 10,811	41	2	4.29	82
WSW.	18	8 1,167	32	8 1,750	35	8 1,813	ස	7	7,43	m
West	. 23	8 0,913	40	•	27	3	12	2	6,58	22
WNW	53	8 . 3.,828	ස්	8 :0.,543	2	8 0,476	21	~	8,35	~
NW.	40	7 9,700	88	0	34	819,9 8	88	~	9,67	6
NNW.	14	7 10.786	17	8 4,529	<b>3</b>	8 2.769	15	-	₩.	0
Mittel aus	365	686,33	399	7' 11",126	365	7, 11",800	365	7	5",879	ia
		•			•		•			

Windestichtung.	A. d. B.	1627.	A. d. B.	1928.	A. d. B.	1829.	A. d. B.		1830.
Veranderlich	·								
oder Still	8	7' 8",240	× 83	7' 6",862	61	7' 5".789	24	<u>`</u>	6",875
Nord	61	7 9,316	25	8 8 333	2	7 7,800	0	-	11,889
NNO.	∞	7 7,250	2	8 1.929	2	7 9,250	13	-	90,
NO.	15	009, 9 7	2	7 9,500	. 12	7 9,917	9	-	6,833
ONO.	13	7 7,538	=	V 10,636	17	7 6,353	6	-	8,778
0	30	7 6,700	2	00g, 9 ₹	21	7, 3,429	21	2	3,809
080	<b>82</b>	7 3,964	88	689°9 ∆	용	7 1,829	88	_	1,632
8	. 27	7 6,074	18	Q 27.732	17	7 2 .177	91	-	1,938
BSO.	13	7 3,000	9,	Ψ 4.778	8	7 3 889	14	-	5.786
Section	2	7 8 250	E.	V 7.933	2	6 11 833	91	2	4 800 900
SSW.	7	7 5,805	88	7 6.678	41	7 5,415	42	_	6,359
SW	20	7 · 6 ,529	85	Q 7 649		7 7,543	56	-	6,500
W8W.	37	7 9,892	33	7 9,795	ဆ	908.6 7	46	<u>-</u>	8,413
West	6E	7 11 ,786	- 9	7.10,437	4	7 11 ,667	13,	2	6 .769
WNW		7 11,250	22	7 10 ,520	92	7 8,500	35	_	0,429
NW.	27	7 11,556	36	7 11 .194	23	7 11,565	23	-	609, 6
NNW.	17	7 10,118	22	8 1,500	20	7 8,950	20	7	9,550
Mittel aus	365	7' 7",882	396	1, 9",087	365	7' 6",524	365	7	6,,918

A.
-
fe
a
•

Windesrichtung.	A. d. B.	1831.	A. d. B.	1832.	A. d. B.		1833.
Veränderlich		,					
oder Still	36	7' 6",615	27	7' 7".741	23.	Ĺ	4".760
Nord	6	7 8,555	. 91	7 11,312	17	_	8 ,353
NNO.	8	7 5,300	6	7 9,778	12	-	8,750
NO	21	7 5,286	4	7 5,000	ဖ	-	1,167
0NO	14	7 4,429	7	7 9,286	13	_	2,154
Ost	10	7 3,263	18		22	7	3,080
080	34	7 1,417	91	6, 11, 688	22	9	11,545
SO.	<b>3</b> 8	7 3,038	88		ස	2	4,400
S80.	=	7 3,636	6		œ	2	7,875
Sad	=	7 5 454	19	7 0 368	81	2	4 389
SSW.	. 98	7 4 ,278	34	7 3,208	22	2	4,204
SW.	63	7 6,379	36	7 4 500	37	~	900.
WSW.	35	7 6,028	31		98	_	10,577
West	က	7 2,333	8	7 11,667	23	90	0,778
WNW	8	7 5,917	43	_	R	-	8,800
NW.	Z	7 7,409	27	8 0,629	33	_	
NNW.	R	7 6,435	17	8 1,647	21	<u>r</u>	8,667
Mittel aus	365	7' 5",162	366	1, 6,297	365	1	6",877

	`	વં≓		_	_		•		<b>~</b> ~ ~	<b>~</b> ~ ~ ~	<b></b>	<b>***</b>	<b></b>	~ ~ ~ ~ <b>~</b> ~ <b>~</b> ~ <b>~</b>	m m m m m m	**************************************	M 40 M M 40 M 40 A 0 A		, ,				ا ارام حضومه مصححت
Küsten		Verand od Stil	)	_	<u> </u>		<b>54</b>	ă ——					######################################						**************************************			8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	23 - 23 - 24 - 25 - 25 - 25 - 25 - 25 - 25 - 25
nnd den		NW.	. 26	56,5	<b>6</b> 2	č	5	38	66 57,5	66 57,5 70,5	66 707 707 61 61 61	20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	200 201 201 201 201 201 201 201 201 201	2007 2007 2007 2007 2007 2007 2007 2007	198 307 301 301 301 301 301 301 301 301 301 301	1987 870 870 88 88 89 80 80 80 80 80	199757 1998 1998 1998 1998 1998 1998 1998 199	199 357 357 359 358 368 368 368 368 368 368 368 368 368 36	19 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35	2007 2007 2007 2007 2008 2008 2008 2008	2000 2000 2000 2000 2000 2000 2000 200	661 67.5 70.75 611.5 64.5 64.5 5.05 5.05 5.05 5.05 5.05 5.05 5.05 5	661 67.5 70.5 61.5 64.5 56.5 50.5 51.5 51.5 61.5 66
		West.	hte. 47	72.5	49	46	3	3 59	8.58 8.38	61 66,5 56	66,5 56,5 56,5 56,5	566. 56. 5. 26. 5. 35. 35. 35. 35. 35. 35. 35. 35. 35. 3	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00	661 663 735 735 747 75 75 75	661 661 7366 7477 7475 7575 7575 7575	2.88.86.75.4.86.75.75.75.75.75.75.75.75.75.75.75.75.75.	2.88.88.65.65.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00 2.00	5.50 5.50 5.50 5.50 5.50 5.50 5.50 5.50	66.5 66.5 7.3.5 7.3.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7.5 7	66.5 66.5 7.3 5 87.5 5 87.5 5 87.5 5 87.5 5 88.5 5 87.5 67.5 88.5 67.5 88.5 67.5 88.5 67.5 88.5 67.5 67.5 67.5 67.5 67.5 67.5 67.5 67
denen an der Mündung der	ch.	SW.	Vind herrsc 63.5	70,5	87,5	20	•	67,5	67,5 98	67,5 98 80	67,5 80 80 84	967. 98. 80. 80. 80. 80.	7 8 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 67 8 8 8 8	7.00 0 4.00 0 4.7.7.7.00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	7.20 0 1 8 6 4 5 5 7.00 0 1 8 6 4 5 5	7.00 00 14 00 14 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	60 8 8 8 8 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 6	60 0 4 8 4 4 5 5 5 5 6 5 6 5 6 5 6 5 6 5 6 6 5 6	608 8 8 8 4 4 6 5 6 4 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	66.88 8 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	67,5 98 98 72 72 73 73 73 64,6 63,5 63,5 63,5 63,5 63,5 7	67,5 98 80 80 72 73 73 73 73 74 64,5 63,5 63,5 70 70 70 70 70 70 70 70 70 70 70 70 70
	der Tage nach	Süd.	denen der	35	24,5	32.5	1	8	24,5	24,5	827.58 5.52	84288	8 2 2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 2 2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 4 2 2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	84228888888888888888888888888888888888	82428888888 2000 2000 2000 2000 2000 2000 2	8242888848884 25 25 88 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8422888848884 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 2	8 4 2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 4 2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	\$24.28.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.	24.72 88.83 88.84
	Zabl		r ·Tage an	37	46,5			7	44	444 42,5 5,5	44 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	4 4 4 8 22 1 8 7 7 7 7 7	4 4 4 4 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	4 4 4 4 4 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	24444 2424 2688 2688 2688 2688 2688 2688	24444 2688 26774 2688 26774 2688 2688 2688 2688 2688 2688 2688 268	4444488884444 4027288884444 7000000000000000000000000000000	44448888744888 2017888874688 2017888874	4 0 4 4 8 8 8 8 6 7 4 6 4 8 6 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	40448888746444 204488887464444 2045 204 204	40414888874644476 14046 140 140 140 140 140 140 140 140 140 140	4444 8888 88674 888 88674 846 867 876 876 876 876 876 876 876 876 87	44 4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
	Hollands	Ost.	Anzahl de 56	40.5	37	72.5	5.00	3,5	3.25 5.75 .75	2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	9 8 8 8 8 8 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 8 8 8 8 8 8 8 8 4 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2.28.55. 2.28.55. 2.28.55. 2.29.55. 5.42.56. 5.42.56. 5.42.56.	2. 29. 29. 29. 29. 29. 29. 29. 29. 29. 2
			٠Ξ	<u>.</u>	<u>.</u>	_		•	•	•		• •	• •			•	•						
	-	. NO.	28.5	88	22	•	24,5	24,5 24,5	24.2 24.3 38.5 6.6 7	44.44 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.00	24 24 E E E 44 26 E E E 6 6 76 76 76 76	2 2 2 2 2 2 4 2 4 2 4 2 4 2 4 2 4 2 4 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	444 444 644 644 644 644 644 644 644 644		44400 L 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	4448118144 448118144 568486 56886	4448. L. 10 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	2 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	444811 81448 11848 1188 1188 1188 1188	4448111148481188488118811 544851884881881188118 54555	444811814481481481181414 64481481481481181141 64481481481481	44481144441444444444444444444444444444
		Nord.	1 2 17	24	26.5	Ş	3	38	888	26.88 26.88 26.88	8 8 8 8 8 8 8 8 8 7 7	8 8 8 8 8 8 7 7 7	පුම් සු සු සු සු ත් ත් ත් ත්	8 8 8 8 8 8 8 8 7 7 7 7 7 7	8 8 8 8 8 8 8 5 5 5 5 5	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 5 5 5 5 5 5 5 5	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8
	0-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10-10	Jahre.	1816	1817	1818	1819		1820	1820	1820 1821 1822	1820 1821 1823	1820 1821 1822 1823 1824	1820 1821 1823 1824 1824	1820 1821 1822 1824 1824 1826	1820 1821 1823 1824 1826 1826 1826	1820 1821 1822 1824 1824 1826 1826	1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828	1820 1821 1822 1824 1824 1826 1826 1820 1820	1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1829 1839	1620 1621 1623 1624 1824 1824 1826 1827 1839 1831	1820 1821 1822 1824 1824 1826 1826 1830 1831 1831	1820 1821 1822 1824 1824 1826 1826 1829 1830 1831 1833	1820 1821 1823 1824 1824 1826 1826 1820 1830 1831 1831 1833 1833 1833 1833 183

V. Ueber Vertheilung und Bindung der Elektricität in isolirten Leitern;

con Dr. Friedr. Mohr in Coblenz.

Die Lehre von der Vertheilung und Bindung der Elektricität war lange nicht mehr der Gegenstand wissenschaftlicher Discussionen, da sie, als eine wohlbegründete Sache, schon längst in die Lehrbücher aufgenommen war. Vor einiger Zeit machte Hr. Prof. Pfaff 1) darauf aufmerksam, dass die Versuche, welche als die Beweise dieser Lehre in den ausgezeichnetsten Werken beschrieben. werden, durchaus nicht in der dort angeführten Art gelingen, und dass dieselben eher am Pulte erfunden, als in der Natur entdeckt zu seyn scheinen. So erzählt bei diesem Capitel Biot, und nach ihm viele andere Lehrbücher, dass wenn ein isolirter Leiter in der Nähe eines elektrisirten sich befindet, der erstere eine Vertheilung seiner OE. erleide, in der Art, dass die eine Hälfte des Leiters + E., die andere - E. habe, in der Mitte aber ein Indisserenzpunkt sich befinde, wo die natürliche OE. noch vorhanden sey; die Hollundermarkkugeln in der Mitte divergirten nicht, und ein elektrisirtes Kügelchen werde von der einen Hälfte abgestoßen, von der andern angezogen. Prof. Pfaff hingegen fand, dass der ganze Leiter an allen Stellen dieselbe E. zeige, und zwar die gleichnamige mit der vertheilenden, dass die Hollundermarkkügelchen an allen Stellen divergiren, und dass ein geladenes Kügelchen überall entweder angezogen oder abgestossen werde. Als Amendement sügt derselbe eine Erklärung hinzu, wodurch er die Erscheinung mit der alten Lehre wieder in Uebereinstimmung gebracht zu haben scheint. Berzelius hat von diesem Factum eine Notiz 1) Schweigg, Journ. Bd. LXI S. 393.

gegeben in seinem 13ten Jahresberichte, S. 30, wie es scheint, billigend; eben so Fechner in seinem Repertorium der Experimentalphysik, Bd. I S. 345; und die Sache hatte dabei ihr Bewenden, da sich die Beobachtung des Hrn. Prof. Pfaff bestätigt. Allein die von demselben gegebene Erklärung ist nichts weniger als befriedigend, ja sie ist nicht einmal richtig, d. h. mit anderen ausgemachten Thatsachen übereinstimmend. Der Grund, warum der isolirte Leiter nur die gleichnamige E. zeige, soll der seyn, dass die ungleichnamige, durch Bindung gesesselt, nicht auf das Elektrometer wirken könne. man zwei Hollundermarkkügelchen an leitenden Fäden und nähert sie einem geledenen Conductor, so divergiren sie offenbar kraft gebundener Elektricität, da alle freie durch die Hand entweichen kann; es wirkt also hier gebundene Elektricität auf das Elektrometer. man irgend einen elektrischen Körper, sey er durch Mittheilung oder durch Bindung es geworden, mit einer isolirten Metallkugel, so nimmt dieselbe angenblicklich an demjenigen' Zustand Theil, worin der elektrische Körper sich befindet; und entfernt man nun die Kugel wieder, so behält sie die aufgenommene Elektricität, inden sie dieselbe aus der Bindung mit hinwegnimmt. diese Weise hat Coulomb mit seiner Probescheibe die mannigfaltigsten elektrischen Combinationen an seine Wage übertragen. Hr. Prof. Pfaff fand aber überall nur einerlei Elektricität an seinem isolirten Leiter, und es ist diess Factum mit der Lehre von der Vertheilung gar nicht in Einklang zu bringen, da der Grund, warum die entgegengesetzte Elektrieität nicht wahrgenommen würde. durchaus unhaltbar ist. Sowohl um diesen zweifelhaften Punkt aufzuklären, als auch die Bedingungen nachzuweisen, unter denen die so misslichen Vertheilungsversuche am sichersten und leichtesten gelingen, sind die folgenden Versuche angestellt worden.

Es wurde dazu eine Scheibenmaschine gebraucht, die

Scheibe von 24 Zoll Durchmesser, welche bei gutem Wetter reichlich 5½ Zoll lange Funken ausgiebt. Der erste Leiter endigte mit einer 3 Zoll dicken Kugel. Als zweiter Leiter wurden zwei messingene Cylinder von 2 Foss Länge und 2 Zoll Dicke angesertigt, welche an den Enden mit gleich dicken Halbkugeln geschlossen waren. In der Axe der Cylinder waren zwei ausgesägte sedernde Hölsen angebracht, jedoch so, dass sie nicht hervorragten; in diese ließen sich zwei, mit ‡ Zoll dicken Kugeln versehene Metallstangen einschieben, so dass durch beliebiges Herausziehen derselben dem Leiter jede Länge zwischen 2 und 4 Fuss gegeben werden konnte.

Zur Prüfung der Elektricität diente ein sehr empfindliches Bohnenberger'sches Elektrometer mit trocknen Säulchen. Es war seitwärts aufgestellt, so daß es von dem Drehen der Scheibe nur wenig Einwirkung erlitt; auch wurde es vor jeder Probe ableitend berührt.

Zur Uebertragung der zu prüfenden Elektricität diente eine kleine messingene Kugel von 8 Linien Durchmesser, welche auf einer zwei Fuß langen, oben und unten zugeschmolzenen Thermometerröhre aufgekittet war. Bei der bedeutenden Länge und Dünne dieser Röhre isolirte sie vortrefflich.

Weil die freie E. aus dem ersten Leiter, wegen der daram vorhandenen Saugspitzen, leicht entwich, so wurde einer der beschriebenen Cylinder, den wir A nennen wollen, in einer Enfernung von ½ Zolf daran gesetzt, so dass auf denselben Funken überspringen mussten. Es war derselbe also nur eine Fortsetzung des ersten Leiters, und er hatte nur den Zweck, eine etwas daneindere Elektricitätsanhäufung zu erhalten, als diess beim ersten Leiter ohne beständiges Drehen der Scheibe hätte geschehen können.

Der isolirte Leiter, an dem die Erscheinungen beobachtet wurden, den wir  $\boldsymbol{B}$  nennen, war auf einem eigenen Gestell beweglich. Sein abgewendetes Ende heiße

a (ab), sein zugewendetes Ende z (zu). — Siehe Fig. 8 Taf. I, worin C. den Conductor der Maschine bezeichnet.

Es wurden nun die folgenden Versuche gemacht:

1) Der Leiter B wurde 4 Zoll weit von A aufgestellt, und eine halbe Umdrehung der Scheibe gegeben.

Der Leiter B zeigte auf seiner ganzen Länge freie +E.

- 2) Die Entfernung wurde nun 10 Zoll gemacht; auch jetzt zeigte der Cylinder B auf seiner ganzen Länge nur +E.
- 3) Dasselbe fand statt als die Entfernung auf 2, 3 und 4 Fuss erhöht wurde.
- 4) Prüste man rasch hinter einander verschiedene Stellen des Cylinders B, so zeigte sich die freie -1-E. bei a am stärksten und bei z am schwächsten; allein hier war sie deutlich +-E. Von z nach a hin erschien eine deutliche Zunahme, gleichviel, ob man die Proben bei z oder bei a zu nehmen anfing. Bei großen Entsernungen zwischen A und B war der Unterschied der Stärke bei a und z geringer als bei kleinen.
- 5) Wurde nach dem Drehen der Scheibe der erste Leiter und der Cylinder A ableitend beführt, so zeigte der Cylinder B dennoch an allen Stellen +E., und zwar überall gleich stark.
- 6) Wurde der Cylinder B nach dem Drehen der Scheibe an seinem gläsernen Fusse angesalst und weggetragen, so zeigte er, entsernt an ein Elektrometer gebracht, überall + E.
- Der 5. und 6. Versuch beweist deutlich, das wirkliche Mittheilung positiver Elektricität stattgesunden, und
  die beschriebenen Resultate herbeigesührt habe, weil nach
  Aushebung aller vertheilenden Ursachen keine Recomposition zu 0E stattfand. Die von Hrn. Prof. Pfaff beobachtete Erscheinung ist also eine gemischte aus Vertheilung und Mittheilung; das letztere, weil außerhalb des
  Wirkungskreises des Conductors ein Rest von +E. übrig
  blieb:

blieb; das erstere, weil die + E. an dem abgewandten Ende a sich stärker anhäufte, als am nahen Ende z. Wollte man einwenden, es hätte sich auch - E. von dem Cylinder B auf den Conductor geworfen haben können, so würde diess darum nicht weniger Mittheilung seyn. Da aber die vertheilende Elektricität immer viel stärker als die durch sie vertheilte, wegen der nothwendigen Entfernung, so ist die Mittheilung als von dem Conductor der Maschine ausgegangen zu betrachten.

Da es nan deutlich war, dass die zu große Intensität der Maschinenelektricität dieses Resultat herbeigeführt hatte, weil, um eine kräftige Vertheilung zu erhalten, der Conductor in den vorhergehenden Versuchen stark geladen worden war, so wurde

- 7) der Knopf aus dem Cylinder A ausgezogen, B auf 4 Zoll genähert und nun die Scheibe um einige Zeil gedreht. Es zeigte nun z deutlich E. und a E. Der Knopf z konnte bis auf 1 Zoll genähert werden, und immer zeigte derselbe deutlich E. Wenn man die Proben überträgt, muß man außbören die Scheibe zu drehen, weil sonst der Probeknopf in der Lust eine Elektricität ausnehmen kann, die gar nicht am Cylinder vorhanden ist.
- 18) Es wurde nun der Cylinder A ganz eutsernt und B an die 3 Zoll dicke Kugel des Conductors angerückt. Auch hier zeigte sich die deuslichste Vertheilung, bei a E., bei a E. Der Knopf z konnte bei sehr behutsamen Brehen der Scheibe bis auf ½ Zoll genühert werden, und zeigte immer noch weie E.
- 9) Es wurde nun wiederum der Cylinder A angesetzt, statt der 2 Zoll dicken Kugel eine flache Messingscheibe M (Fig. 9 Taf. I) von 8 Zoll Durchmesser in dessen Axe befestigt. Der Cylinder B wurde gegen die Mitte dieser Metallscheibe gerichtet und nun die Maschine bewegt. Die Vertheilung zeigte sich hier noch deutlicher, und es wurde die Annäherung des Knopfes z bis auf 2 Possendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Hinien getzieben, ohne dass er aushörte deutlich — E zu zeigen. Die Scheibe der Maschine darf aber bei diesem Versuche kanm um ‡ Zoll gedreht werden.

Scheibe schwach gedreht, doch so, dass einige Funken auf den Cylinder B übersprangen. Gleich darauf zeigte denhoch der Knopf z.—E. Bei dieser großen Nähe ist die Vertheilung so kräftig, dass trotz der in Funken mitgetheilten + E. bei z.—E. erscheint, und die davon gerissene + E., so wie die mitgetheilte + E. in den entfernten Knopf a zurückgedrängt wird. In größeren Entfernungen gelingt diess nicht, und bei starkem Drehen der Scheibe zeigte alsdann B überall nur + E. Jedoch auch in der Nähe dursten nicht zu viele Funken mitgetheilt werden, weil sonst das letztere Resultat ebenfalls eintrat.

Metallspitze oder eine den Boddn berührende Kette, so dass die + E. absließen konnte, so zeigte die nähere Hälste des Cylinders B sehr starke - E., die entserpters Hälste aber gar keine E. Man sieht also, dass es micht die Bindung der - E. war, welche in dem Versuche des Hrn. Pfaff das Ausbleiben ihrer Anzeigen veranlaßte; sondern die überwältigende Krast der mitgetheilten + E., wie dies bei der bekannten vorzüglichen Meschine des Hrn. Prof. Pfaff (Gehler's Wörterbuch, neue Bearbeitung, Art. Elektrisirmaschine) um so wahrscheinlicher ist.

der entfernt. Zwischen die beiden Cylinder A und B wurde eine 1½ Fuß im Gevierte haltende Glasscheibe senkrecht aufgestellt und nun die Maschine bewegt. Die Vertheilung war sehr deutlich, und nicht so leicht Veranlassung zu Mittheilung. Näherte man die beiden Knöpfe bis zur Berührung der Glasscheibe an den beiden Seiten; so konnte keine Vertheilung hervorgebracht werden, weilt die: Oberfläche des Glases zu gut leitete; stand aber der

Knopf z auch nur 1 Linie ab vom Glase, so trat schon Vertheilung ein.

- 13) Wurde, bei einem Abstande von 8 Zoll, 12 Zoll und darüber, abwechselnd die Glasscheibe zwischen gesetzt und entfernt, so zeigte bei Weglassung derselben der ganze Cylinder + E., bei Zwischenstellung derselben hatte der nahe Knopf z immer E. Diefs wurde über zehn Mal, jedesmal mit demselben Erfolge wiederholt. Es wurde zu jeder Probe genau eine halbe Umdrehung der Scheibe gegeben. Bei Abständen unter 4 Zoll trat dennoch, wie auch schon in 10) erwähnt wurde, Vertheilung ein, selbst wenn die Glasscheibe entfernt war.
- 14) Es wurde ein an einem Ende geschlossener Glascylinder über den Cylinder A geschüben. Es zeigte sich auch hier deutliche Vertheilung, jedoch ohne sichtbare Vortheile, weshalb dieser Apparat aufgegeben wurde.
- 15). Der Knopf einer geladenen Leidner Flasche läst sich ebenfalls mit Bequemlichkeit anwenden, sobald er nicht mehr sprühet. Gut ist es, wenn er dick ist, oder darch eine senkrechte Kreisscheibe ersetzt werden kann. Die lange Andaner den Ladung, und der Umstand, dass man mit jeder Maschine, selbst wenn sie nicht für beide EE. eingerichtet ist, den Knopf den Flasche positiv oder negativ laden kann, machen die Leidner Flasche zu diesen Versuehen sehr empfehlenswerth.
- Harzkuchen zu Vertheilungsversuchen gehrausben. Hare flache Gestalt und nihre sohlechte Leitungskraft schützen selbst im sehr "nahen "Abständen vollständig gegen Michellung, Die negative Ladung des Kuchens erhält man, wie bekannt, durch Peitschen mit Fellen i die positive indem man eine Leidnen Elasche jam Knopfe anfalst, und die äußere Belegung an den Conductor: der Maschine hält, darauf "aber auf den Kuchen außetzt und am Knopfe unberführt.

n -- Wie naus, dem / Vorbiergehenden cheworgeht, :: lessés.

sich die Vertheilungsversuche auf sehr mannigfaltige Weise richtig ausführen. Man hat nur Sorge zu tragen, dass keine Mittheilung stattfinde, und die Entsernungen so viel wie möglich zu vermindern. Die folgenden Versuche sind meistens mit der flachen Metallscheibe und einem geladenen Harzkuchen angestellt.

- 17) Nach Biot befindet sich in der Mitte des der Vertheilung ausgesetzten Cylinders ein Indifferenzpunkt, wo +E. und E. in ihrem natürlichen Zustande vorhanden sind. Diese Angabe ist jedoch rein ersonnen, und nicht durch einen Schein von Erfolg bestätigt. Mit den vererwähnten Vorsichtsmaßregeln wurde der Cylinder B der Vertheilung ausgesetzt und seine Mitte geprüft, dieselbe zeigte in allen Fällen freie +E. Eben so zeigte die ganze entferntere Hälfte des Cylinders B nur +E, und noch ein großes Stück der dem Cylinder A näheren Hälfte. Es war jedoch in allen Fällen ein Indifferenzpunkt vorhanden, derselhe lag aber dem vertheilenden Einflusse viel näher, als dem abgewandten Ende.
- 18) Die Bestimmung der Lage des Indisserzpunktes hatte Schwierigkeiten wegen der schnell sich ändernden Intensität der vertheilenden Elektricität. Als ich zu diesem Zwecke einen geladenen Harzkuchen anwandte, fand ich die abgestossene gleichnamige E. bei a viel schwächer, als die angezogene bei z, und zwar schwächer als bei allen Versuchen mit den geladenen Conductoren, woraus sich schließen läst, dass bei Anwendung dieser immer noch einige Mittheilung stattfand. Auf die Lage des Indisserzpunkts hatten übrigens, als Resultat sehr vieler Versuche, folgende Umstädde Einfluss 1) die Entsernung der beiden Cylinder, 2) die Stärke der vertheilenden Elektricität, und 3) die Quantität der mitgetheilten Elektricität.

der Indifferenzpunkt niemals in der Mitte des Oylinders Beson kings wenn nicht gleich starke Elektricitäten von entgegengesetzter Natur auf zwei verschiedenen Seiten wirken. Denn da der Knopf z immer näher ist als der Knopf a, so ist auch die Anziehung der — E. stärker als die Abstosung der — E.; es nimmt deshalb auch — E. einen kleinen Raum auf dem nahen Ende z ein, während — E. den größeren Theil des Cylinders bedeckt. Daraus erklärt sich denn auch die immer bestätigte Beobachtung, dass — E. bei z viel intensiver ist als — E. bei a, besonders wenn keine Mittheilung, wie bei Harzkuchen, stattfand.

Je kleiner der Zwischenraum zwischen B und A ist, desto größer ist der relative Unterschied der Entfernungen von z und a, welcher gleich der constanten Länge des Cylinders B ist, und bei sehr großen Entfernungen weniger Einfluß hat, als bei kleinen. Die Erfahrung bestätigte auch, daß der Indifferenzpunkt um so näher bei dem vertheilenden Einflusse liegt, je geringer die Entfernung der beiden Cylinder. War diese letzte nur ½ oder ½ Zoll, so lag der Indifferenzpunkt häufig nur ½ Zoll hinter der äußersten Spitze des Knopfes z, so daß kaum ½ Zoll mit — E., dagegen 23½ Zoll des Cylinders B mit — E. bedeckt waren.

Der Indissernzpunkt lag immer dem vertheilenden Cylinder um so näher, je stärker die vertheilende Elektricität war; eben so, je größer die Quantität der mitgetheilten Elektricität war. Vielleicht hängen diese beiden Verhältnisse zusammen. Durch Mittheilung der gleichartigen E. rückt der Indissernzpunkt immer dem Knopse z näher, weil nun +E. an Stärke zunimmt, die -aber nicht; er kann zuletzt sogar tiber z hinausgehen, welches mit anderen Worten heist, dass gar kein Indissernzpunkt mehr vorhanden ist, und der ganze Cylinder nur mitgetheilte Elektricität zeigt.

Von der Lage des Indisserenzpunktes hängt auch solgende Erscheinung ab: fasst man einen Cylinder an seinem gläsernen Fusse an, und hält ihn einen Augenblick

vor einen negativ geladenen Harzkuchen in einer Entsernung von ½ bis I Zoll, und bringt ihn gleich darauf an's Elektrometer, so zeigt der ganze Cylinder freie +É.; hält man ihn eben so gegen einen positiv geladenen Harzkuchen, so zeigt der ganze Cylinder nachher freie -E. Wegen der Lage des Indissernzpunkts war der größere Theil des Cylinders im ersten Fall mit -E. bedeckt, und diese, wegen reichlicher Berührung mit der Lust, einem größeren Verluste ausgesetzt als die +E., welche nur einen kleinen Theil des Cylinders einnahm, und sich namentlich nicht bis an den gläsernen Fuß erstreckte. Nach Aushebung der Vertheilung müßte also ein freier Rest von +E. zurückbleiben. Beim zweiten Falle sindet dasselbe mit umgekehrten Zeichen statt.

Bei feuchtem Wetter waren die freien Reste gröfser als bei trocknem, wegen verstärkter Leitung.

Gegen einen geladenen Conductor gehalten, wurde ebenfalls ein Rest von ungleichartiger Elektricität wahrgenommen, wenn die Scheibe nicht zu stark gedreht wurde; geschah diess aber, so zeigte der entfernte Vertheilungseylinder gleichartige mitgetheilte Elektricität.

Hängt man an verschiedene Stellen des Vertheilungscylinders doppelte Hollundermarkkügelchen an leitenden
Fäden auf, und erregt Vertheilung, so divergiren alle
Kügelchen ohne Ausnahme; die dem Conductor näheren,
und somit auch die auf dem Indifferenzpunkt hängenden,
werden mit großer Heftigkeit gegen den Conductor hingezogen, und es kann auf diese Weise der Indifferenzpunkt nicht gefunden werden. Aus der Zeichnung dieses Versuchs in Biot's Traité geht deutlich hervor, dass
dieser Versuch niemals angestellt, sondern nur nach Wahrscheinlichkeit combinirt worden ist.

Eben so ist auch das Anziehen eines elektrisirten Hollundermarkkügelchens/auf der einen Hälfte, und das Abstoßen auf der andern schöner erfunden als bewiesen. In der Nähe des vertheilenden Conductors folgt das geladene Kügelchen nur den Eingebungen dieses michtiges ren Einflusses, ohne sich durch die schwächere Elektricität des Vertheilungscylinders stören zu lassen. Der Indifferenzpunkt kann auf diese Weise ebenfalls nicht gefunden werden.

Alle diese niedlichen von Biot beschriebenen Verisuche sind aus der nicht bewiesenen Voraussetzung hergeleitet, dass der Indissernzpunkt in der Mitte des Vertheilungscylinders liege.

An die vorgelegten Versuche lassen sich ohne Zweifel noch eine Menge andere fügen, welche dieselben theils bestätigen, theils erweitern.

VI. Beobachtung einer Erdtrombe und VVasserhose zu Coblenz am 1. Mai 1835; vom Medicinal-Assessor Mohr in Coblenz.

Am heutigen Morgen hatte sich bei vorherrschendem Ostwinde und einem Barometerstande von 27" 8".9 mit +2°.0 R. Thermometerstande Reif und ein dichter Nebel gebildet, welcher gegen 9 Uhr den hervordringenden Sonnenstrahlen weichen muste. Der Horizont heiterte sich auf, und gegen 12 Uhr war die Witterung freundlich und warm. Um diese Zeit bildeten sich in W. Gewitterwolken, das Barometer fing an langsam auf 27"8",0 zu sinken, und der Himmel bewölkte sich. Um halb 3 Uhr bildete sich am Fusse der Alexander-Festung, im Felde von Neuendorf, ein Wirbelwind, der rasch zu einer fürchterlichen Stärke heranwuchs, Sand und Staub aufwühlte und mit sich fortführte. Er nahm seine Richtung von WNW. nach SO., gerade auf die Landspitze zu, welche von dem Ausslusse der Mosel in den Rhein an ihrem linken Ufer gebildet wird. Auf diesem Wege hatte er ganz die Stärke einer gewaltigen Erdtrombe angenommen. Eine Frauensperson, welche mit einem Korbe voll Kraut auf dem Kopfe aus dem Felde kam, wurde davon zu Boden geworfen, der Korb mit dem Kraute aber hoch durch die Luft auf die andere Rheinseite fortgeführt. Ein Mann, welcher im Felde mit Kartoffelsetzen beschäftigt war, wurde eben so zu Boden geworfen, sein Korb mit Kartoffeln aber auf einige hundert Schritte weit in die Mosel geschleudert. Ein Knabe rettete sich durch Festhalten an einem Weidenstrauche, und andere Leute im Felde, welche von dem Meteor überfallen wurden, riesen einender zu und ließen sich zu Boden fallen. Die Staubwolke, welche wirbelnd über die Erde fortzog, war ganz grau von Farbe und undurchsichtig. Sie hatte eine schräge Lage nach der Strömung des Windes in den höheren Regionen mit dem oberen und breiteren Theile nach vorn, den unteren und schmäleren gleichsam nach sich ziehend. Sie hatte die scheinbare Form eines Trichters, dessen Spitze, nach unten gekehrt, einen Durchmesser von 30 bis 40 Fuss hatte, dessen oberer Durchmesser aber drei bis vier Mal so groß war. Die Höhe hatte bald alle nahe gelegene Häuser weit überstiegen Diese Trombe, deren Bewegung von einem fürchterlichen Sausen begleitet war, zog gerade über die Safian-Fabrik des Hrn. J. P. Münch hin, dessen Gebäude der erste höhere Gegenstand war, welcher davon berührt wurde. Unter schrecklichem Geprassel wurde das Dach des hinteren Gebäudes auf einige hundert Quadratfuss breit losgerissen und über das Hauptgebäude hinweg, etwa 40 Schritte weit, in's Feld geschleudert; die Fachwände wurden in allen Fugen erschüttert, das Mauerwerk theilweise herausgeworfen, in der unteren Werkstätte die Fenster zertrümmert, und ein fest eingeklemmter Pfosten, von 6 Zoll Dicke, mit der daran besestigten Glättmaschine umgestürzt. Eine zweite dieser Art, gerade daneben stehende, blieb unversehrt. Zugleich wurden mehrere Fenster, und am Dache der vorderen Gebäude die Schiefer

und Läden nebst den Fensterstügeln herausgerissen und alles weit umher zerstreut. Die im Speicher aufgehangenen Häute wurden von der Trombe fortgerissen und in die hohe Luft geschleudert, wo man sie wie schwarze Punkte oder wie schwarze Vögel herumschwirren gesehen hat. Auf dem Platze vor dem Hause waren viele lackirte Häute, in Holzrahmen ausgespannt, zum Trocknen gelegen, deren jede 40 bis 50 Pfund an Gewicht betrug. Alle diese Rahmen wurden weit umbergeschleudert, und mehrere sehr beschädigt oder zerbrochen wien der gefunden; viele aber, so wie von den ersteren Häuten, wurden über den Rhein oder in denselben geworfen, und sind verloren gegangen. Der ganze Verlust war noch nicht ermittelt. Diess alles war in einigen Minoten geschehen. Ein Arbeiter in der Werkstätte, welcher gerade an der Glättmaschine arbeitete, als das Fenster binter ihm zertrümmert wurde, behauptete, einen eigenthümlichen fremden Geruch dabei bemerkt zu haben, den ein anderer mit dem schwesligen Geruche bei Gewitterschlägen vergleichen wollte. Dieser Geruch war noch & Stunde nachher bemerkbar (vermuthlich der eigenthümliche Geruch der freien elektrischen Strömung),

Diese Erdtrombe bewegte sich in der angenommer nen Richtung rasch fort gegen das etwa 100 Schritte entfernte linke Ufer der Mosel. Hier veränderte sich das ganze Schauspiel und nahm eine andere Gestalt an. Die Erdtrombe wurde eine Wasserhose, und indem sie über die Oberstäche der Mosel quer nach dem rechten Ufer hinübereilte, wühlte sie das Wasser in so wildem Brausen auf, dass es, auf der ganzen Basis schäumend, auf eine hedeutende Höhe wirbelnd herausgezogen wurde, während ausserhalb des Wirkungskreises der Wasserspiegel weder gestört noch getrübt wurde. Der Trichter nahm eine Ausdehnung über die Hälfte des Flussbattes ein, und mitten aus diesem Trichter schien eine grauweisse Dunstsäule von Mannesdicke hervorzusteigen, deren Au-

sehen und Bewegung alle Zuschauer mit dem Wasserdampfe aus den Dampfmaschinen verglichen, wenn das Ventil geöffnet wird. Die Säule schien zu einer unberechenbaren Höhe heraufzusteigen, während sich aus den Höhen ein Wolkenkegel herabsenkte und mit derselben In dieser Form und Richtung gelangte sie an die Landspitze vom rechten Moselufer, an der Ecke des ehemaligen deutschen Hauses, wo die Mosel mit dem Rhein zusammensliesst. Hier schien das ganze Meteor einen Augenblick still zu stehen, nahm aber gleich seine Richtung in gerader Linie quer über den Rhein gegen den Ehrenbreitenstein hin, und, am dortigen Ufer angelangt, warf es das Wasser 8 bis 10 Fuss hoch auf das User. und schleuderte zugleich eine Menge Sand und kleine Steine gegen das am Ufer gelegene Gartenhaus, worin viele Fensterscheiben zerbrochen, und zugleich viele Leinwand, welche daneben auf einer Bleiche lag, namentlich ein 60 Ellen langes Stück Tuch, in die hohe Luft fortgetragen wurde, wo man es wie eine Bandschleise herumflattern gesehen hat. Die Wasserhose rückte nun fort über die Mauer in den anstossenden Garten und hat viele Zerstörungen darin angerichtet. Sieben Bäume verschiedener Dicke, von 6 bis 8 Zoll Durchmesser, wurden theils in der Ouere abgebrochen, theils die Aeste von 4 bis 6 Zoll Dicke abgerissen und nach allen Richtungen über die Mauern geschleudert. Ein Arbeiter im Garten, welcher die Thür eben schließen wollte, wurde von dem Strome ergriffen, und nur mit der äußersten Anstrengung und Anklammern an die Thür hat er der Gewalt widerständen, um nicht fortgerissen zu werden. nach mehreren Stunden noch das Geräusch von einem hohen Wasserfalle in den Ohren zu haben, und wollte auch deutlich den oben erwähnten fremden Geruch bemerkt haben, der ihm das Athmen beschwerlich machte.

An dieser Stelle scheint das ganze Meteor sein Ende oder seine Entladung gefunden zu haben, obgleich der

erste Anstofs auch noch auf den östlich gelegenen Gubirgen, namentlich in den Ortschaften Arzheim: Abrenberg bis Neuheussel verspürt worden ist. Die gunze Erscheinung war auf einmal verschwunden, indem die Wolken sich trennten und zurückzogen, nachdem sie etwaeine halbe Viertelstunde vom ersten Erscheinen bis zum Verschwinden gedauert batte. Es ist nicht möglich die Zeit der Dauer genau anzugeben, weil alle Zuschauer, die sie von verschiedenen Standpunkten beobachteten, viel zu sehr von Erstaunen ergriffen waren, um darüber richtig urtheilen zu können. Wenige Minuten nach dem Aufhören fiel ein hestiger Platzregen mit so starkem Hagel, wie er hier nie beobachtet worden, theilweise so dick wie Haselnüsse oder dicke Erbsen. Er dauerte aber nor 5 bis 6 Minuten. Die Vögel vom Felde oder in der Luft, namentlich die Schwalben, retteten sich itt die Svelchersenster. Unterdessen hatten sich die Gewitterwolken in W. in schwarzen Massen zusammengezogen und auf gethürmt. Sie kamen mit Blitz und Donner zum Ausbruch, und zogen in dreimaligen sehr beftigen Schlägen in derselben Richtung nach OSO, schnell über unsere Stadt weg. Die Masse des gefallenen Regens hatte bei nahe 3 Linen in verticaler Höhe oder 12 Quart Wasser auf den Quadratfus betragen. Abends war das Barometer auf 27" 9",0 gestiegen, der Himmel von Regenwolken überzogen, der Neumond mit einem Hofe umgeben, und die Temperatur auf +5°,6 R. gesunken. Keine anderen Erscheinungen sind dabei oder nachher beobachtet worden.

VII. Beobachtung eines Erdbebens zu Coblenz.

Am 17. December 1834 Morgens gleich nach 6 Uhr wurde hier ein ziemlich starker Erdstofs verspürt, der auch in den massivsten Häusern nicht unbemerkt blieb. Er war aber so urplötzlich und eben so schnell vorüber, dass man nicht sagen kann, aus welcher Richtung der Himmelsgegend er herkam, ob er eine oder zwei Secunden gedauert hat, und ob er wellenförmig oder laufend war. Es ist kein Schaden dadurch veranlasst worden; die ganze Erscheinung stand so isolirt da, dass sie nur von entsernten Ursachen herzurühren schien, und in den erloschemen Vulkanen unserer Nachbarschaft an der Vorder-Eisel keine Veranlassung zu suchen war.

Indessen ist diese Erschütterung nur in einem Umkreise von vier bis sechs Meilen dies- und jenseits des Rheins, so wie auch auf beiden Ufern der Mosel, von der Ahrgegend bis auf die Höhen des Hundsrücken, in der Gegend von Castellaue, beobachtet worden. Das von einigen Zeitungen verbreitete Gerücht über Verschwinden des Wassers im Ziehbrunnen bei Ochtendung hat sich nicht: bestätiget, vielmehr ist dessen Ungrund, auf genaue Erkundigungen an Ort und Stelle, nachgewiesen worden. In der Witterung lagen keine Vorzeichen zu dieser Erscheinung, wenn nicht ein vorangegangener, sehr heftiger Sturm als solches betrachtet werden kann, deren aber auch schon früher in diesem Monat vorgekommen sind. Im Allgemeinen war die Witterung des Monats December sehr milde, neblig und regnerisch. Ein ungewöhnlich hoher Barometerstand, der fast unveränderlich und nur an 3 Tagen unter 28" 0" gestanden hatte, wurde vor- und nachher beobachtet. In den letzten Tagen vor diesem Erdstoss hatte das Barometer bei vorherrschendem Ostwinde die seltene Höhe von 28" 6",7 erreicht; die Temperatur stand einige Grade über Null, und der Horizont war an diesen Tagen heiter. In den Nächten war der Thermometrograph auf -3°,0 gesunken. 16. Morgens hatte sich ein dichter Nebel gebildet, der Tag war trüb, und Abends regnete es. Der Wind war an diesem Tage aus NO. in NW. übergegangen.

Barometer war Abends auf 28" 2",7 gesunken. In der kommenden Nacht erbob sich ein fürchterlicher Sturm, welcher in einen wahren Orkan ausartete und mehrere Stunden dauerte. Das Barometer war auf 27" 10",0 gesunken, und die Temperatur auf +2°,0 R. gestlegen. Nach Mitternacht hörte der Sturm auf, und Morgens erfolgte der Erdstoss ohne weitere meteorische oder tellurische Erscheinungen.

VIII. Ueber einige Krystallisationsverhältnisse; oon C. G. Ehrenberg.

Bei den zahltosen Beobachtungen, welche ich rücksichtlich der sehr allgemein behaupteten Entstehung der organischen Körper aus einem Urschleime angestellt habe, bin ich, ohne je ein solches Entstehen zu bemerken, anderen Erscheinungen begegnet, welche ein allgemeines Interesse haben. Mehrere habe ich in Beziehung auf Infusorien, Eingeweidewürmer, Schimmel u. s. w. bereits mitgetheilt, und so mögen denn auch einige Erscheinungen beim Krystallisiren von Salzen eine freundliche und nützliche Aufnahme finden.

In den ersten Zeiten des Mikroskops hat man die Krystallisationen sehr aufmerksam und sorgfaltig beobachtet, weil sie mit dem Wechsel der thierischen Feuchtigkeiten, welcher damals in der theoretischen Medicin in hohem Ansehen stand, in directer Beziebung zu stehen schienen. Fast alle mikroskopischen Beobachter, von Leuwenhoek bis auf Gleichen, haben ihre Schriften damit erfüllt und viele Zeichnungen geliefert, die wohl die Revision eines speciellen Krystallologen verdienten. Man suchte damals besonders specifische Charakter für die Flüssigkeiten in jenen Krystallen, und es ist gar nicht

werschiedenen Flüssigkeiten: aufgelüst, beim Verdunsten der letzteren, unter dem Mikroskope gar oft ganz bestimmte und eigenthümliche Formen zusammengesetzter oder zersplitterter (dendritischer) Krystalliaationen zeigen, so das in den verschiedenen Blutarten aufgelüste sogenaante Kochsalz 22. 8. w.

Auch mich haben diese Verhältnisse heschästigt, aber die Mühe hat sich nicht durch Auffinden klarer Principien belohnt. Ich muss das gewiss einst fruchtbare Feld umsichtigeren Beobachtern wahrscheinlich überlassen.

Ein besonders großes Interesse für mich hatte das erste plötzliche Entstehen eines neuen Krystalls, und da ich das plötzliche Entstehen von organischen Körpern mit einer mir selbst jetzt lächerlichen Beharrlichkeit immer wieder zu suchen endlich ermüdete, so wendete ich einige Ausmerksamkeit auf diese anorganischen Bildungen. Ja ich stellte mir vor, dass wohl doch ein und dasselbe Lebensprincip überall walte, und so hosste ich denn von einer scharfen Beobachtung des ersten Bildungsmomentes doch Nützliches.

Zur Erklärung der organischen Bildungen habe ich hisher von solchen Beobachtungen nichts gewonnen, aber einige Erscheinungen, die ich oft wiederholt zur Ansicht bekam, halte ich der Mittheilung für werth.

I. Ueber einige mikroskopische Erscheinungen beim Anschielsen der Krystalle im Allgemeinen.

Krystallbildung im Mikroskop, bei 300- bis 800 maliger Diametervergrößerung, eine überaus große Thätigkeit am Krystalle zu erblicken, ohne irgend eine Strömung im der Flüssigkeit zu erkennen. Es untsteht plötzlich ein, fester, wegen geringeren Durchsichtigkeit erkennbarer Punkt im der durchsichtigen. Flüssigkeit, welcher mit erstattenen.

werther Geschwindigkeit wächst, und alles ladet ein, sieh vorzustellen, dass hier die vorher im Wasser locker zerstreuten und suspendirten Theile, welche ihn bilden, und die man soger absichtlich erst auflöste und sichtlich zerrinnen liefs, sich concentriren, verdichten. Diese Concentrirung setzt eine Bewegung voraus, und man ist geneigt eine atomistische Anhäufung so anzunehmen, daß dieselbe his zum Rande des Krystalls hin an Dichtigkeit zunehme, und dass irgend eine positive Kraft am Krystall selbst sie plötzlich binde. Bei dieser Vorstellungsart ist es durchaus auffallend, dass man nie in der Nähe des Krystalls eine Bewegung oder Trübung erkennt. Die Ränder des rasch wachsenden Krystalls sind immer durchaus scharf zu erkennen, und um den Krystall ist Ruhe und Klarbeit. Um diesen sonderbaren Verhältnissen näher zu kommen, versuchte ich auch oft stark gefärbte Krystalle zu beobachten. Ich löste in klarem destillirten Wasser oft saures chromsaures Kali und Kupfervitriol auf, welche beide sehr intensiv gefärbte, dem Krystalle selbst inhärirende und unter dem Mikroskope bei durchgehendem Lichte sichtbare Farben führen. Bei beiden ist elem so wenig eine durch Concentration der farbigen Partikeln sichtbare Strömung oder trübende Anhäufung um den Krystall zu erkennen, während derselbe mit erstaunenswerther Schnelligkeit bei ganz klaren Umrissen wächst. Man wird versucht, hier an der Richtigkeit der atomistischen Erklärungsweise zu zweifeln. Ich versuchte auch durch Aufblasen von sehr feinem Staube auf die krystallisirende Flüssigkeit die Strömungen zu beobach, ten; allein nur beim letzten Verdunsten erfolgten sie aus anderen als den gesuchten, nahe liegenden Gründen. Da. wo. alles Krystallisirbare einer Flüssigkeit sich auf einen Krystell wirft und noch vor Verdunstung der ganzen Flüssigkeitsmasse abscheidet, ist eine Concentration der Partikeln theoretisch nothwendig; wie sie aber ohne sichtliche Bewegung und ohne einen Hof um den anfangen'den Krystall zu bilden möglich sey, habe ich mir nicht deutlich machen können.

Man hat sich wohl die Bildungen von Materien-Anhäufungen im Weltraume (sic parvis componere magna solebam) oft so gedacht, dass erst eine neblige Stelle entstehe, deren Materie sich in der Mitte allmälig verdichte, dann einen Kern mit einem Hose bilde, und endlich wohl einen selbstständigen scharf umschriebenen Weltkorper darstelle, und hat so die verschiedenen derartigen Erschemungen am Himmel in eine genetische Folge gebracht. Diese Bildung der Weltkörper aus Urmaterie hatte neben der Generatio spontanea der organischen Körper einige Wahrscheinlichkeit. Ich bin weit entfernt, mich in Discussionen über so sublime Gegenstände zu vertiefen: allein bemerkenswerth scheint mir doch, dass die Krystallisations - Erscheinungen, welche jenen cosmischen am nächsten stehen sollten, sich so ganz entfernen und keine Trübung durch Verdichtung der Materie vor der Krystallisation, und keinen Hof während der Krystallisation zeigen. Weitere Folgerungen sind mir zu fern.

## II. Ueber ein besonderes Krystallisationsverhältmifs des Chlornatriums.

Wenn ich Kochsalzauslösungen bei sehr starker Vergrößerung betrachtete, so bemerkte ich häusig eine sehr aussaltende Erscheinung. Es bildeten sich nämlich am Verdunstungsrande Gseitige, ost ganz regelmäßige Tafeln, und aus ihnen schossen immer wieder andere scheinbar hervor, oder vielmehr es setzten sich mit großer Schnelligkeit immer neue an die alten an. Mitten in diesen 6 seitigen sehr zarten, ost großen Tafeln entstand dann pfötzlich an irgend einer Stelle ein, wie durch einen elektrischen Funken erregter Punkt, welcher die Masse der Tafeln um sich her aussoste und an sich zog. Sehr bald erkannte ich in ihm einen kleinen, mit unbegreissicher Schnelligkeit wachsenden Cubus, welcher sich genau in dem Maasse

Maasse vergrößerte als die 6 seitigen Tafeln sich verkleinerten, oder durch Substanzverlust ausbuchteten. Eine Zeit lang war ich nicht im Stande diese Erscheinung willkührlich hervorzurufen; allein ich fand sie späterhin in einer Art wieder, wie sie noch viel auffallender und beständig herbeizuführen wir. Diess war beim Verdunsten von Seewasser, sowohl der Ostsee als der Nordsee. Bringt man einen sehr kleinen und flachen Tropfen Seewasser auf einer Glastafel unter das Mikroskop, so krystallisirt sehr bald das darin aufgelöste Salz in verschiedenen Formen nach den verschiedenen Arten. Eine dieser Arten und Formen sind ausserordentlich zarte 6 seitige Tafeln, oft etwas dendritisch. Fixirt man da wo sie noch wachsen eine einzelne, so bemerkt man die Erscheinung allemal, und zwar ist sie so allgemein, dass beim völligen Verdunsten alles freien Wassers nie und nimmer 6 seitige Taseln übrig bleiben, sondern alle verwandeln sich in Cuben, aber so, dass die Tasel-Form sich völlig wieder auflöst und neu gestaltet. Ich war der Meinung, dass ich wohl zwei verschiedene Salze vor mir habe, und defshalb versuchte ich chemisch reines Kochsalz in destillirtem Wasser aufgelöst. Auch hier fand ich dieselbe Erscheinung, nur nicht so häufig, sondern gewöhnlicher schossen sogleich Cuben an. Besonders bemerkenswerth scheint mir, dass die Verwandlung der Krystallsorm mit genauer Benutzung und Aneignung derselben materiellen Theile verbunden ist. Es bleibt von den Tafeln nicht ein anderes Salz übrig, das für sich krystallisirt, sondern ihre gauze Substanz verwandelt sich in einen oder mehrere an Masse gleichwerthige Cuben. Die 6 seitigen Tafeln, welche das Kochsalz bei sehr niederer Temperatur bildet, und welche von Prof. Mitscherlich erläutert worden sind, zeigen in der Form Aehnlichkeit; allein die Verhältnisse erscheinen dort anders. Hier war die Temperatur die gewöhnliche Lusttemperatur des Sommers oder

16

der Stube im Winter. Sollte die Verdunstung am Rande des Tropfens so sehr beschränkte Kälte erzeugen? Sollte es verschiedene Cohäsionszustände geben, welche durch überwiegende Anziehung eine Umwandlung von Krystallformen bedingen? Ist der Wassergehalt der Tafeln die Ursache der Veränderung? Dass Krystalle in Cylindergläsern sich erst oben bilden, dann wieder auslösen und unten anschießen, ist eine andersartige Erscheinung. Ich begnüge mich, auf die Erscheinung ausmerksam zu machen, und habe deshalb eine Zeichnung derselben beigefügt.

## Erklärung der Abbildung.

- Fig. 1 his 4 Taf. II stellt einen aus drei Krystallen bestehenden frei angeschossenen Tafel-Krystall von Chlornatrium vor. Nachdem er die bei Fig. 1 gezeichnete Größe erreicht hatte, bildete sich plötzlich bei a ein sehr kleiner Punkt wie durch elektrischen Schlag, der durch rasches Wachsen hald eine cubische Form annahm, und in demselben Maaße zunahm als die Substanz des Tafel-Krystalls um ihn her verschwand. Gleichzeitig, und einen Moment später, bildete sich ein ähnlicher Punkt bei b.
- Fig. 2 Taf. II zeigt das Zunehmen der Cuben und des gleichmässige Abnehmen der Tafeln. Dabei entstand plötzlich wieder bei c ein dritter cubischer Punkt.
- Fig. 3 Taf. II zeigt das weitere Fortrücken der Verwandlung, wobei bemerklich ist, dass der Krystall a mehr Aneignungskraft hatte als c, und dass beim weiteren raschen Fortrücken der Erscheinung sich in einiger Entsernung von b noch mehrere Krystalle bildeten bei d und c.
- Fig. 4 Taf. II zeigt wie der ganze Tafelkrystall sich

zuletzt in lauter Cuben verwandelt hatte, so dals nur noch eine seitliche Spitze übrig war, die bakl auch verschwand.

Fig. A—C zeigt eine andere mehr zusammengesetzte Gruppe im Fortschreiten der Verwandlung begriffen, und bei C wieder kurz vor dem Verschwinden der letzten Spur der Tafelform.

Das Umsichtressen der cubischen Krystaffe ist unter dem Mikroskop eine höchst unterhaltende und auffallende Thätigkeit.

M. Voher das willkührlich herbeisuführende Einschlie-Isen fremder Stoffe in Salpstorkrystalle.

Unter die sonderbaren Erscheinungen beim Krystaliniren gehört auch eine scheinbare Stoffaufnahme der Krystalte in ihren faneren Körper. Es ist schon längst behannt, dass der Salpeter beim Krystallisfren immer Blasen! d. i. leere oder vielmehr mit Wasser erfüllte Räume zeigt. Ich wollte die Bildung solcher Räume im Momente des Entstehens belauschen, und konnte diefs leicht. Es schien mir besonders dann zu entstehen, wenn die zwiebelformig sich tiber einander lagernden Schaalen oder Blätter nicht allseitig gleiche Stoffmengen verwenden konnten, daher im Anfange des Anschießens weniger als später. Diese Schwäche und Ungleichheit der Attractionskraft und Aneignung scheint den Salpeter auszuzeichnen. Ich versuchte dann künstliche Hindernisse, und glaubte die Krystallform dadurch noch mehr zu stören. hielt aber ein anderes eben so überraschendes Resultat. Ich hatte theils Carmin, theils Indigo als heterogene Stoffe in die Auflösung gemischt. Die Krystalle schossen eben so, theils regelmässig, theils unregelmässig an, aber in allen ihren inneren Blasen befanden sich auch die in das

Wasser gemischten farbigen Substanzen, so daß jene den Thiermagen ziemlich ähnlich erschienen. Diese Bildungsverhältnisse der Blasen habe ich in einer Abbildung anschaulich gemacht.

## Erklärung der Abbildung.

Fig. 5. Taf. II a, b, c, d, e and regelmässig voll auskrystallisirte Salpeterkrystalle.

Bei f, g und h lässt sich erkennen, dass ein und derselbe Krystall theilweis fortgewachsen ist, anderntheils geruht hat.

Bei i, k, l und m zeigen sich vollendete Krystalle mit Blasen und farbigem Einschluß.

Bei n, o, p läst sich erkennen, wie durch ungleiches Wachsen noch unvollendeter Krystalle die Blasen entstehen. Bei o hat die innere Stelle α ihre attractive Thätigkeit eingestellt; dagegen wachsen noch β und γ, und das Wachsthum dieser Stellen scheint gerade der mehr hinterwärts gelegenen α die Nahrung (den Stoff) zu entziehen. Geschieht diesa fort bis zum Abschlus der Form bei δ, so bleibt an der schwächer attrahirenden Stelle eine mit Wasser erfüllte, von den äußeren Krystallschaalen umschlossene (überwachsene) Blase.

Diese Abbildungen sind bei 300 maliger Diameter-Vergrößerung entworfen. IX. Entwicklung und Berechnung des Datolithes, als erläuterndes Beispiel zu der in Bd. XXXIV gegebenen Projectionsmethode; von A. Quenstedt,

Schon oftwals kam der Satz über die rationalen Theile, unter welchen die Axen von den Krystalltlächen geschnitten werden sollen, zur Sprache, und man nennt solche Flächen krystallonomische; glaubt auch wohl, dass Hauy diesen Satz schon längst bewiesen habe, und trägt so kein Bedenken, ihn als Haupttheorem allen Lehrbüchern voranzusetzen. Haüy hat ihn aber im Grunde nicht bewiesen, da seine Theorie der integrirenden Körperchen das voraussetzt, was bewiesen werden soll. musste also für die Richtigkeit der Theorie erst selbst wieder ein Beweis gesucht werden, und diesen fand er in näherungsweisen Messungen, in deren Wesen es liegt, nicht eben zu strengen Beweisen geeignet zu seyn. Wenn jedoch je ein Beweis gegeben ist, so ist er durch die Zonenlehre gegeben, wie sich der Hr. Prof. Weiss selbst ausdrückt. Er legte nämlich zuerst in seiner bekaunten Feldspathabhandlung den Fundamentalsatz aller krystallographischen Betrachtungen dar:

dass man aus wenigen zum Grunde gelegten Flächen die Ausdrücke sämmtlicher übrigen finden könne, oder mit anderen Worten, dass die übrigen in solche Zonen fallen, welche durch jene zum Grunde gelegten schon eingesetzt sind.

Nehmen wir zur Erläuterung das Projectionsbild des Feldspathes zur Hand, wie ich es in meiner ersten Arbeit, diese Annalen, Bd. XXXIV Taf. III Fig. 1, gegehen habe, so zeigt ein bloßer Blick auf die Figur, daß wir sämmtliche Sectionslinien ziehen können, sofern nur der erste Kantenzonenpunkt, der im Durchschnitte der Sectionslinie der Säule T mit der der Schiefendsläche P liegt, nebst den beiden Diagonalzonenpunkten der Schiefendsläche P und der hinteren Gegensläche x gegeben sind. Diese Zonenpunkte setzen aber weiter nichts voraus, als die eben genannten Flächen P, T und x. Legen wir sofort durch die Zonenpunkte, welche durch die ihnen zugehörigen Sectionslinien gebildet werden, die Sectionslinie der übrigen Flächen, so werden nach und nach eine Reihe von neuen Zonenpunkten eingesetzt, mit deren Hülfe wir sämmtliche Sectionslinien construiren können. Man sieht ferner leicht ein, dass die Wahl nicht bieß auf diese besagten Punkte zu fallen braucht, sondern dass auch noch viele andere so beschaffen sind, durch sie die Sectionslinien der übrigen Flächen zu bestimmen.

Hierdurch ist der strenge Beweis gegeben, dass die dem Feldspathe untergelegten Axen rational geschnitten werden müssen. Denn die Kantenzonenpunkte erhalten den Ausdruck  $\left(\frac{a}{1} + \frac{b}{1}\right)$ , die der Diagonalzonen von P und x die Ausdrücke  $\left(\frac{a}{1} + \frac{b}{\alpha}\right)$  und  $\left(\frac{a'}{1} + \frac{b}{\alpha'}\right)$ . Jede Flä-

che, deren Sectionslinie durch diese Punkte geht, erhält aber einen aus den Factoren 1 und  $\infty$  zusammengesetzten Ausdruck, eben so auch die neuen eingesetzten Zonenpunkte, wie wir dieses in diesen Annalen, Bd. XXXIV S. 511 und 509, bewiesen haben, so dass hieraus einsach die rationalen Schnitte der Axen folgen.

Die Zonenlehre behält ganz allgemein ihre Realität, unabhängig von allen Richtungen, die Zonen sind vielmehr selbst das Bedingende. Die Ausdrücke für die Zonenpunkte können daher auch eine größere Attgemeinheit erhalten. Wir hatten nämlich früher nur den besonderen Fall im Auge, dass die Zonenpunkte auf rechtwinklige Axen a und b in der Sectionsebene bezogen wurden. Allein da die Formeln ganz unabhängig vom

Digitized by Google

rechten Winkel blieben, so gelten sie auch für solche Axen a und b, die einen beliebigen Winkel  $\varphi$  unter sich machen, wenn anders wir unter den Abständen  $\frac{a}{m}$  und

b nicht die senkrechten verstehen, sondern diejenigen, welche uns die durch den Zonenpunkt mit den Axen parallel gelegten Linien angeben. Es werden jetzt demnach die Axenabstände Seiten eines beliebigen Parallelogramms, während es oben die eines Rechtecks waren. Da nun auch die Axe c schief auf der Sectionsebene stehen kann, so ist die Länge der Zonenaxe die Entfernung der gegenüberstehenden Ecken eines schiefwinkligen Parallelepipeds, während es früher die eines rechtwinkligen waren. Die Seiten des Parallelepipeds sind die Axenebenen nebst ihren durch den jedes Mal in Rede stehenden Zonenpunkt gelegten Parallelen. Die Zonenpunkte behalten also dieselbe rationale Beziehung auf die Axe bei, nur dass die Axeneinheiten mit dem veränderten  $\varphi$  immer andere und andere werden.

Man kann nun allgemein jeder beliebigen Combinafion von vier Krystallslächen (ihre Parallelen jedes Mal mit einverstanden, so dass es also vier parallele Paare von Flächen sind), drei, wenn nicht rechtwinklige, so doch schiefwinklige Axen unterlegen. Denn nehmen wir irgend vier solcher Zonenpunkte heraus, durch deren. Lage uns vier Flächen bedingt sind, und ziehen wir mit diesen Flächen vier andere parallel, aber ebenfalls durch Einen, wenn auch beliebigen Punkt ausserhalb dieser Flachen: so bekommen wir nothwendig ein 1- und 1-gliedriges Octaeder, dessen je zwei gegenüberliegende Kantett parallel gehen. Da jedes Octaeder zwolf Kanten lizt, so haben wir sechs Paare von parallelen Kanten. Sprechen wir im Sinne der Krystallographie von jedem solchen Paare als von Einer Kante, so bleiben uns im Octaëder nur sechs zu unterscheiden. Durch je zwei

dieser in einer Ecke gegenüberliegenden legen wir ein Parallelogramm, mithin verbinden drei Parallelogramme die Octaëderecken, die mit einander nur Einen Punkt gemein haben. Da ferner je zwei Parallelogramme sich in einer Diagonale schneiden, so haben wir auch nur drei Diagonalen, die sich nothwendig halbiren müssen, weil wieder je zwei von ihnen einem Parallelogramme zukommen, und diese Halbirung kann nur in dem gemeinschaftlichen Punkte gesch'ehen, da er allein je zweien Diagonalen gemein ist. Die drei Diagonalen sind also die Axen des Octaeders. Der Gang des Beweises kann sehr leicht an jedem beliebigen Octaëder verfolgt werden, so dass wir es für überslüssig halten, ihn mit einer Figur zu unterstützen. Die zwei Kanten eines solchen Parallelograms bilden in der Sprache des Hrn. Professor Weiss ein Paar, wir haben demnach in jedem Octaëder drei Paare, und denken wir uns diese Kanten durch die Flächen eines Granatoides abgestumpft, so bekommen wir drei zugehörige Paare von Flächen. Es ist leicht ersichtlich, dass man auch das Octaeder als aus zweien solcher Paare entstanden denken kann. Wir können das Octaëder nun auch so stellen, das wir nur eine jener drei Axen beibehalten, und zu den andern beiden das Paar Kanten desjenigen Parallelogramms wählen. welches von der beibehaltenen Axe durchbohrt wird. Denn legen wir diese Kanten durch den Mittelpunkt, so werden sie hier ebenfalls halbirt, können folglich als Axeneinheiten angesehen werden. Da nun die Projection stets auf einer Axenebene ausgeführt gedacht werden kann, wobei die dritte sich aus der Ebene erhebende Axe als absolute Einheit angenommen ist, so werden alle zu deducirenden Flächen die beiden Axen der Ebene rational schneiden, weil der schon oben citirte Satz, diese Annalen, Bd. XXXIV S. 511, ganz allgemein gültig ist.

So viel zur Einleitung.

Es sind nun zwei Wege, auf welchen wir uns das

Projectionsbild verschaffen können. Den einen schlugen wir in unserer ersten Abhandlung ein, wo gegebene Flächen, deren Axenausdrücke schon anderweitig gefunden waren, in einem Gesammtbilde dargestellt wurden; diesen möchte ich den synthetischen nennen. Der andere aber hat die schwierigere Aufgabe zu lösen: einzig und allein aus der Beobachtung des Krystalls, ohne irgend eine andere Voraussetzung, sämmtliche Flächen abzuleiten, ein Versahren, das man analytisch nennen kann. Auch ein Beispiel dieser zweiten Art vorzulegen, mag uns der Datolith Gelegenheit geben, dessen neueres Vorkommen im Wäschgrunde bei Andreasberg ganz besonders dazu geeignet ist. Wir legen zu dem Ende die in Taf. III Fig. 3 und 4 gezeichneten Horizontal-Projectionen zum Grunde, die eine Menge von Zonen nachweisen, und beziehen uns außerdem auf Mohs Grundrifs.

Die erste Schwierigkeit ist nun, von welchen Flächen sollen wir ausgehen? Im Allgemeinen werden wir solche wählen, die in stark entwickelte Zonen fallen. Häufig erleichtert die Natur selbst die Wahl, und deutet durch Vorherrschendwerden einer Zone die passendste Stellung an. So bei unserem Individuum durch die Säule M., Taf. III Fig. 4. Nehmen wir sie zum ersten Paare, und außerdem die auf ihre stumpfe Kante aufgesetzte Zuschärfungsfläche v zum zweiten, so bilden diese zwei Paare M und v (wobei man ihre Parallelen natürlich immer im Sinne hat) ein Octaëder, sofern man sie nur' durch einen Punkt legt. Wir nehmen nun die Kante der Säule  $\frac{M}{M}$  zur Axe c, die Kante  $\frac{v}{v}$  zur Axe a, die Axe b verbindet zwei gegenüberliegende Ecken des Octaëders, und durchbohrt zugleich die Ebene, welche durch a und c gelegt gedacht ist, ihre Lage ist hierdurch bestimmt. Jetzt projiciren wir die Flächen auf eine Ebene. welche durch die Axen a b geht, legen aber alle durch die Einheit der Axe c. die sich aus der Ebene ab er-

Zu dem Ende ziehen wir uns in der Ebene des Papieres, Taf. III Fig. 5, zwei Axen a und b unter dnem beliebigen Winkel, da wir jetzt noch von keiner Winkelgröße etwas wissen. Die Fläche v bekommt den Ansdruck [b:c:00], oo z'darum, weil sie in der Axe a hegt, wenn wir dieselbe parallel mit sich verrücken; ihre Sectionslinie wird also v...v parallel der Axe & Die Fläche M hat den Ausdruck  $\lceil a:b:\infty c \rceil$ ,  $\infty e$  wie der darum, weil sie in der Axe c liegt. Legen wir sie durch den Punkt c, so ist ihr Ausdruck  $\left[\frac{1}{c}a:\frac{1}{c}b:c\right]$ , ihre Sectionslinie muss also von der v..v ein Stack tm == or == der Axeneinheit & abschneiden, eben so auf der hintere Seite ug=0s, und was dem M der einen Seite wiederfährt, wiederfährt auch dem der andern, die Linie pm mus also auch der tu parallel werden. demzufolge mr = to = Axeneinheit b, und mt = ro =Axeneinheit & ist, so sind die Punkte m, n, p und q Kantenzonenpunkte. Wir beobachten jetzt an unserem Octaëder, Taf. III Fig. 7, eine Fläche a, welche die stumpfe Kante der Säule M dergestalt abstumpft, dass ihre Kante  $\frac{M}{a} + \frac{M}{M}$ , und ihre Kante  $\frac{\nu}{a} + \frac{\nu}{\nu}$  ist, folglich muss ihre Sectionslinie mit der Axe a zusammenfallen. und ihr Ausdruck wird  $[b:\infty a:\infty c]$ . Ferner beobach ten wir an dem Krystalle, Fig. 7 Taf. HI, eine Schiefendsläche x, welche in die Kantenzonen p und m fällt, weil auf beiden Seiten die Kante  $\frac{x}{v} + \frac{x}{M}$  ist, folglich erhält sie den Ausdruck  $[a:c:\infty b]$ . Wir sehen außerdem an unserem Krystelle noch zwei Flächen P und b, die zunächst beide mit x parallele Kanten machen: P liegt aber überdiess noch in der Axe a, da es mit v und  $m{v}$  parallele Kanten macht, folglich muß  $m{P}$  mit der Projectionsebene des Papieres zusammenfallen, erhält also den Ausdruck [c: oa: ob]. Hieraus folgt weiter, dass

die Zone, welche von b über x nach P geht; eine Verticalzone ist, und da b noch in der Axe e liegt, denn sie macht mit M und M parallele Kanten, so muse ihre Sectionslinie mit der b...b zusammenfallen, erhält somit den Ausdruck [a: \infty b: \infty c]. Ihr Durchschnitt mit der Sectionslinie v...v bestimmt uns den Diagonalzonenpunkt der Fläche v, und somit sind uns alle erforderlichen Punkte gegeben, aus denen wir sämmtliche folgende Flächen entwickeln können. Legen wir uns zu dem Ende die größere Figur 1 Taf. III an, und ziehen in ihr die schon in Fig. 5 gezeichneten Linien, wobei es auf die Neigung der Linien unter sich durchaus nicht ankommt, wenn nur die relative Gleichbeit ihrer Dimensionen festgehalten wird: so beobachten wir ferner eine Fläche, welche in die Diagonalzone von v und in eine Verticalzone der Säule nach der Endsläche fällt, wie die parallelen Kanten zeigen, welche die neue Fläche  $\varrho$  mit P und MIhre Sectionslinie geht also durch den Diagonalzonenpunkt  $\left(\frac{b}{1} + \frac{a}{\infty}\right)$  mit der Sectionslinie der Säulenfläche M parallel, weil sie in eine Verticalzone von der Säule nach der Endfläche fällt, also erhält sie den Ausdruck  $\varrho = [a:b:c]$ . Jetzt beobachten wir weiter, dass eine obere Octaöderstäche mit der Säule und Schiesendsläche in eine Zone, d. h. in die erste Kantenzone (a+b) falle; wir dürfen also nur durch diesen Punkt eine Parallele mit der Sectionslinie der unteren Octaedersläche ziehen, und ihr Zeichen ist scharf bestimmt als zweifach stumpfere in der Verticalzone, mithin  $r = [a:b: \frac{1}{2}c]$ . Da nun diese Octaëdersläche abermals in die Diagonalzone eines zugehörigen Paares fällt, welches auf die stumple Säulenkante aufgesetzt ist, so erweist sich auch dieses als zweisach stumpferes, und erhält somit den Ausdruck  $n = [b: \frac{1}{2}c: \infty a]$ . Außerdem ist an demselben Krystalle eine Flüche sehr schön ausgeprägt, welche in die Diagonalzone des unteren Paares fällt, also in (b+os),

und zu gleicher Zeit die stumpfe Kante abstumpft, welche das obere Paar mit der Säule macht. Diese Kante durchbohrt die Sectionsebene im Punkte (2a'+2b), wir dürfen also nur beide Zonenpunkte verbinden, um den Ausdruck der Fläche  $\pi = [2a:b:c]$  zu erhalten. diese Flächen waren auf der Vorderseite eines prächtigen Krystalles beobachtbar, dessen hintere ausserden nicht weniger schön ein Augitpaar zeigte, das in die Diagonalzone der Flächen n fiel, und außerdem eine Kante abstumpfte, welche die Endfläche mit einem Zuschärfungspaare der Säule machte, das sich als zweifach schärferes ergab, d. h. wenn die Säulenfläche  $M = [a:b:\infty c]$  ist. so erhält sie den Ausdruck  $g = [a:2b:\infty c]$ , weil sie mit & und v in eine Zone fiel. Tragen wir diese Saulensläche g in das Bild ein, so geht ihre Sectionslinie durch den Mittelpunkt und durch den Zonenpunkt (a-1-2b). Sodann ist auch die obige Fläche bestimmt, denn sie geht durch den Zonenpunkt (2b+0a), und ihre Sectionslinie läuft mit der eben gezogenen g parailel, da sie mit ihr in eine Verticalzone fällt. Ihr Ausdruck wird also s = [a': 2b:c]. Ein anderer Krystall zeigte noch recht schön ein unteres Augitpaar, welches ebenfalls in dieselbe Verticalzone fiel, außerdem aber in die Diagonalzone des unteren zugehörigen Paares v; wir dürfen also nur durch diesen Punkt eine dritte Parallele ziehen. um die Sectionslinie der Fläche a=[a':2b:2c] zu erhal-Oester beobachtete ich auch recht schön die Abstumpfung der Kante des oberen Augitpaares, ihr Ausdruck ist damit gegeben, es ist die hintere Gegensläche  $x = \lceil a' : c : \infty b \rceil$ . Eine untere Schiefendfläche ist fast bei allen Krystallen beobachtbar, und da sie häufig mit der Säule und der, unteren Octaëdersläche in eine Kantenzone fällt, also in die Kantenzone  $\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2}\right)$ , so erweist sie sich als  $\xi = [c: \frac{1}{2}a: \infty b]$ . Häufig als feine Abstumpfung, mehrere Mal aber schön durch Zonen be-

stimmbar, zeigt sich eine Fläche, die in die Diagonalzone des unteren zugehörigen Paares v fiel, und überdiess noch die stumpfe Kante abstumpfte, welche die Zuschärfungs-Säche der Säule g mit der oberen Octaedersläche o.ihrer Seite bildet. Diese Kante schneidet die Sectionsebene im Punkte [2a'+4b]; also dürfen wir diesen Zonenpunkt nur mit dem von (b+oa) verbinden, und erhalten so die Fläche  $\mu = [\frac{2}{3}a:b:c]$ . Sie ist neu, lässt sich aber oft scharf beobachten. Ihr Gegenstück auf der hinteren Seite des Krystalls, welches zu beobachten ich ebenfalls öfters Gelegenheit hatte, ist entschieden physikalisch different, ganz drusiger Obersläche, aber aus einer Krystalldruse, welche ebenfalls neuerlich bei Andreasberg vorkam, deutlich zu bestimmen. Hr. Prof. Mohs, dem wir die erste ausführliche Abhandlung über das Datolithsystem verdanken, führt sie auch schon an. Sie fällt in die Diagonalzone des unteren zugehörigen Paares », und in eine Zone, welche durch die Säule ihrer Seite mit den s ihrer Seite bestimmt wird; der Zonenpunkt dieser Zonenaxe liegt in (2a'+2b), folglich erhält die Fläche den Ausdruck  $\mu' = [\frac{2}{3}a':b:c]$ . Flächen dieser Art geben, dem Datolithsystem ein auffallendes 2- und 2-gliedriges Ansehen. Eben so sehen wir auf der hinteren Seite  $r' = [a':b:\frac{1}{2}c]$  häufig austreten. Sie entspricht auf der vorderen Seite der oberen Octaëdersläche, fällt ebenfalls in die Diagonalzone des oberen zugehörigen Paares, und ist auf die Saule gerade aufgesetzt, d. h. sie fällt in eine Verticalzone von der Säulensläche M nach der Gradendsläche P. Eine andere schön zu beobachtende Fläche fällt in die Diagonalzone des oberen zugehörigen Paares n, und in eine Zone, welche die Säulenstäche ihrer Seite mit der Octaederstäche r' der anderen Seite macht; dieser Zonenpunkt schreibt sich (a'+b), folglich bekommen wir die Fläche  $l = [\frac{1}{2}a':b:\frac{1}{2}c]$ . Die eben genannte Druse zeigte uns noch eine sehr schön beobachtbare Fläche aus der Diagonalzone des oberen rugebörigen Paares n, und aus einer Zone von der Gradendfläche nach der drusigen Fläche  $\mu'$ ; hieraus ergab sich ihr Ausdruck  $m' = \left[ \frac{1}{3} \sigma' : \frac{1}{4} b : \frac{1}{4} c \right]$ . Stellen wir nun alle diese entwickelten Flächen nochmals übersichtlich zusammen, so erhalten wir folgende Reihe:

```
M = [a:b:\infty c]
                                               r = [a:b:\frac{1}{2}c]
 P = [c: \infty a: \infty b]
                                            r'=[a':b:\frac{1}{2}c]
  a = [b: \infty a: \infty c]
                                              \sigma = \left[\begin{array}{c} \frac{1}{4}a' : b : c \end{array}\right]
  b = [a: \infty b: \infty c]
                                              s = [a':2b:c]
                                             \pi = \begin{bmatrix} 2a:b:c \end{bmatrix}
  g = [a:2b:\infty c]
                                             !p = [2a:b:\frac{1}{2}c]
  v = [b:c:\infty a]
  n = [b: \frac{1}{2}g: \varphi a]
                                             |\mu = [\frac{2}{3}a:b:c]
  |\xi = [c: \frac{1}{2}a: \infty b]
                                            \mu' = \begin{bmatrix} \frac{2}{3}a' : b : c \end{bmatrix}
                                         !m' = [\frac{2}{3}a':b:\frac{1}{3}c]
  x = [a:c:\infty b]
!x'=[a':c:\infty b]
                                              l = \left[ \frac{1}{3}a' : b : \frac{1}{2}c \right]
 !q = [a:b:c]
```

Die Abstumpfungsfläche der stumpfen Kante a ist seltener zu beobachten. Die Fläche p ist durch ihre Zonenverhältnisse allem Zweisel überhoben.

Vergleichen wir unsere beobachteten Ffachen mit den schon bekannten, so hat des Datolithsystem den nicht unbedeutenden Zuwachs von sechs neuen Flächen erhalten, als da sind:  $\rho$ ,  $\beta$ , x,  $\mu$ , p und m'; die oben zur Auszeichnung mit »!« versehen sind, zum neuen Beweise, wie reich die Ausbildung unseres Systemes ist. wicklung seiner 2- und 1-gliedrigen Verhältnisse ist ebenfalls eigenthümlich genug, um alte Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen: Sie Andet nur im Havtorit eine Analegie. Auffaltend ist zunächst das Vorherrschendwerden der Endfläche P, nebst den Zuschärfungsflächen v und n, deren Diagonalzonen so stark entwickelt sind, dast sie das ganze System beherrschen, und dem 2- und Egliedrigen sehr nahe bringen, wie wir es etwa beim Topas gewohnt sind. Wäre das System 2- und 2'-gliedrig, so müsten die Zonenpunkte diesseits der Axe b in Rück-

sicht auf Lage denen jenseits derselben identisch seyn. Ein Blick auf die Figur zeigt aber, dass dieses durchaus nicht der Fall ist, wenn hingegen die beiden Seiten der Axe a identisch sind. Zwar sehen wir auf der hinteren Seite Flächen auftreten, welche sie mit der vorderen Seite gemein hat, und wir haben auch dieses in der Wahl der Buchstaben gestissentlich hervorgehoben. dieser Beschaffenheit sind x und x', r und r', w und  $\mu'$ ; allein sie zeigen, so oft sie auch auftreten mögen. jedesmal physikalische Differenz, d. h. wenn x vorn glatt und glänzend ist, so ist x' hinten stets matt,  $\mu'$  drusig. wenn μ vorn schön spiegelt. Wir sehen in dem Auftreten solcher Elächen nichts anderes als ein Bestreben, die im Innern des Krystalls eingesetzte Differenz der vorderen und hinteren Seite wieder aufzuheben, um so seine 2- und 1-gliedrige Bildung der 2- und 2-gliedrigen zu nähern. Die Entwicklung der Kantenzonen, die bei Systemen, wie Feldepath, Hornblende, Epidot etc., eine so wichtige Rolle spielt, tritt bei diesem durchaus zurück, und wir sehen die Sectionslinie der Säule in dieser Beziehung vor: anderen durchaus: nicht ausgezeichnet. Die Axe b scheint deren Rolle übernommen zu hahen, die ausser den beiden Diagonalzonenpunkten auffallend genug keinen anderen Durchschnitt zeigen. Das einfache Verhältniss, in welchem beide Zuschärfungeflächen n und v. zu ginander stehen, dass die eine die zweifach schärfara der anderen ist, giebt den Dimensionsverhältnissen sipa erfreuliche Einfachheit, und macht, dass die Zahl 2 im ganzen System ziemlich durchgreifend auftritt. Geflissentlich habe ich für beider Diagonalzonenpunkte verschiedene Systeme von Buchstaben gewählt (so ungern ich auch von der einmal gegebenen Mohsischen abwich), um ein Verhältnis deutlicher an's Licht zu ziehen, welches mir tief im Innern des Systemes begründet zu seyn scheint. Wie sich nämlich die beiden Zuschärfungsflächen n und v verhalten, dass n von  $b:\frac{1}{2}c$ , wenn

v von b: c geht, gerade so verhalten sich eine ganze Reihe von Flächen, welche in ihrer Diagonalzone lie-Die mit griechischen Buchstaben gehören der v. die mit lateinischen der n an. Wir dürfen in diesem Sinne nur folgende Flächen vergleichen: x und &, r und  $\rho$ , s und  $\sigma$ , p und  $\pi$ , m' und  $\mu'$ , um das Gesetz auffallend bestätigt zu sehen. Wenn zu x' das Gegenstück  $\xi'$  fehlt, und ebenfalls von r' das  $\varrho'$ , so nimmt uns dieses um so weniger Wunder, weil die Flächen x' und r' an sich schon so selten auftreten. Vielleicht finden sie sich später, so wie auch die Gegenstücke λ und m zu den vorhandenen I und µ, um das Bild des Datoliths ganz vollständig zu machen. Es werden alsdann von den Endigungsflächen die mit lateinischen Buchstaben bezeichneten einen oberen Kranz, die mit griechischen einen unteren bilden, so dass der untere von dem oberen der zweifach schärsere ist. Es würden auf diese Weise die vereinzelten einfachen Verhältnisse, wie sie in den Ausdrücken ausgesprochen sind, in Gruppen zusammengestellt, die uns leichter als jene den Weg zum Bildungsgesetze zeigen, welchen die Natur einschlug. also auch die Entwicklung des Datolithsystemes sevn mag, so fehlen uns doch immer noch Glieder, die um so erfreulicher wären, wenn sie unser angedeutetes Gesetz bestätigten. Bemerkenswerth ist es immer: das unsere Axe b nur in den Punkten b und 2b geschnitten Wiewohl damit nicht anders schneidende Flächen ausgeschlossen bleiben, so sind sie doch selten. Prof. Mohs giebt auch wirklich eine Fläche 3 Pr-11 an, welche die Kante zwischen n und v abstumpfen würde, und nach unserer Bezeichnung den Ausdruck  $[b:\frac{3}{4}c:\infty a]$  bekäme. Ich habe sie nie anders als in problematischen Abstumpfungen gesehen, kann daher ihren Ausdruck nicht bestätigen. Eine andere Fläche, die ich ebenfalls nicht beobachten konnte, hat den Ausdruck

 $-\frac{(\bar{p}_r-1)^4}{2}=\left[\frac{1}{2}a':\frac{1}{3}b:\frac{1}{4}c\right], \text{ sie liegt in der Diago-}$ 

nalzone der vorigen. Beide Flächen passen nicht in unsere Reihe, sie bilden nur Zwischenglieder, welche das. ausgesprochene Gesetz weiter nicht aufheben können. Besser passt eine andere von mir ebenfalls nicht beob-

achtete Mohsische Fläche  $-\frac{(\breve{P}+1)^3}{2}$ ; sie würde mit

einer Fläche [ 3 a': b: c] identische seyn, folglich den Buchstaben & erhalten, also ein gesuchtes Glied, z. B. der schon vorbandenen / bilden. Allein Hr. Prof. Mohs scheint, der Figur nach zu urtheilen, wirklich unsere Fläche l gemeint zu haben. Sie ist nur fehlerhaft bezeichnet, wie dieses nicht selten bei den complicirten Ausdrücken der Fall seyn muss, die immer einer Rechnung bedürfen, um controllirt zu werden. Wenn Hr Dr. Kaiser im Kataloge der Bergemann'schen Sammlung eine Schiefendsläche [a; 5c: \infty b] oder nach unseren Axèn  $[a:\frac{5}{2}c:\infty]$  ansührt, so ist dieses nur ein Rechnungsfehler, der sich gar zu oft einschleichen muß wenn man die Flächen nicht durch eine übersichtliche Projection, die uns sogleich die wesentlichsten Verhältnisse zeigt, sondern durch Rechnung zu ermitteln Uebrigens ist 5 eine Zahl, die ich, so gern sie auch bei anderen Systemen auftrefen mag, beim Datolith wenigstens ausschließen möchte. Daher scheint mir die

Mohsische Fläche  $-\frac{(P)^5}{2} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3}a' : b : \frac{1}{2}c \end{bmatrix}$ , die ieh nir-

gens beobachten konnte, noch einer genaueren Kritik unterworfen werden zu müssen. Ich bin sehr geneigt, an ihrer Stelle die Fläche  $\begin{bmatrix} \frac{1}{4}a' : b : \frac{1}{4}c \end{bmatrix}$  zu supponiren. Eine seltene Fläche, die ich nur an einem einzigen Krystall zu beobachten Gelegenheit hatte, erhält den Ausdruck  $[c:2b:\frac{3}{4}a']$ ; sie fiel sehr deutlich in eine Diagonalzone des oberen Paares n, und in eine Zone, welche das dru-

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

sige  $\mu'$  ihrer Seite mit dem s der andern Seite macht. Bei der drusigen Beschaffenheit der Fläche  $\mu'$  könnte sie wohl leicht mit  $[c:2b:\frac{1}{2}a']$  identisch seyn, und dann

wäre es die für die Mohsische  $-\frac{(\breve{P})^5}{2}$  supponirte Flä-

che. Es liegt in der Natur der Sache, dass solche Flächen nur mit einer gewissen Unbestimmtheit ausgesprochen werden können, bis erst bestimmtere Beobachtungen die Wahrheit bestätigen.

Diess wäre die vollständigste Darstellung des Datoliths, wie man sie bis jetzt kennt. Wir haben sämmtliche Flächen aus ihren Zonalverhältnissen entwickelt, ihre symmetrischen Verhältnisse unter einander begriffen, und in der Projection dargelegt. Die Axenschnitte, welche uns durch den Zonenconnexus gegeben sind, sind einfach unter sich. Wir fassten aus diesen Schnittverhältnissen eine beliebige Einheit heraus, und legten sie den Ausdrücken für die Flächen zum Grunde. Dieses thaten wir aber nicht in dem Sinne, als wenn wir der Meinung wären, gerade diese Einheit habe vor den übrigen etwas voraus, und die sie begränzenden Flächen bildeten eine sogenannte Grundform, in der alle basiren, sondern um irgend Bestimmtheit in unsere Ausdrücke zu bringen, mußten wir von einer bestimmten Form ausgehen, und willkührlich wählten wir gerade diese. Denn dass es gleichgültig war, wenn wir vielleicht Flächen aus der Diagonalzone des oberen Paares n genommen hätten, springt beim blossen Anblick der Figur sogleich in die Augen. Das Allgemeine und das Wesen der Sache ist vielmehr das Verhältniss der Flächen unter sich, welches stets dasselbe bleibt, unabhängig von allen anderen Erscheinungen. Und gerade dieses leuchtet aus unserer Figur auf's Deutlichste hervor, und wird durch die Zonenverhältnisse aufgedeckt. Desshalb ist dann auch nur der Weg der einzig richtige, der uns zur Erkennung dieses wesentlichen Verhältnisses im übersichtlichen Zusammenhange die besten Mittel bietet.

So hätte ich denn der oben gestellten Aufgabe, aus der Beobachtung der Zonalverhältnisse sämmtliche Glieder zu bestimmen, nach Kräften genügt. Freilich zeigen nicht alle Systeme eine so günstige Entwicklung der Flachen, wie gerade der Datolith, und es möchte wohl schwer halten, ja unmöglich werden, Systeme, wie Quarz, Titanit etc., auf diese Weise darzustellen und zu entwickeln: dennoch betritt man, selbst in den ungünstigsten Fällen, diesen Weg nur mit Vortheil. Denn gewöhnlich kann man aus der größeren oder geringeren Neigung der Kanten, die eben so gut in der Figur, wie die Zonen, geschrieben steht, den ungefähren Ausdruck schon erschliesen. und sind uns die Flächen im Voraus schon bekannt. so wird man kaum einen Fehlgriff begehen können. Will man jedoch zur zuverlässigen Gewissheit kommen, so ist eine strenge Messung die letzte Zuslucht.

Mit Fleis habe ich bis jetzt nichts von Winkelgrösen erwähnt, um die Allgemeinheit der Zonenlehre in's klarste Licht zu setzen. Wir können uns jetzt noch in unsere Figur alle beliebigen Winkel hineindenken, und diese verschieden gedachten Winkel können zwar andere Neigungen der Axen unter sich und andere absolute Langen herbeiführen, aber die relativen Verhältnisse nicht im Geringsten andern. In dieser Hinsicht sind also Winkel bedeutungslos, und man kann kleine Differenzen vernachlässigen, ohne dem Totalverständnis Eintracht zu Wohl aber werden selbst kleine Winkeldifferenzen ihr volles Gewicht erhalten, wenn uns das Band erst mehr aufgeklärt ist, welches den Stoff mit der Form verbindet. Optik, Chemie und überhaupt mechanische Naturlehre werden uns hier hülfreiche Hand bieten. Krystallograph muss alsdann auch seinerseits die strengsten Messungen seinen Systemen unterlegen.

Datolith nach den schärsten jetzt bekannten einen Säulenwinkel von 77° 30' zeigt, auf dessen Kante die Endfläche P unter einem wenig schiesen Winkel von 91° 41' gerade aufgesetzt ist, so dass sie sich auf beiden Seiten zur Säule unter einem Winkel von 90° 50' neigt, so kann man hieraus sich die Axenlängen berechnen. Um nun die Berechnung der Winkel weiter auszusühren, ist es bequem, sich die Elemente ein für alle Mal solgendermaßen zusammenzustellen:

 $lg\ a=9,9963519$   $lg\ a^2=9,9927037$  a=0,99164  $a^2=0,98334$   $lg\ b=9,9008222$   $lg\ b^2=9,8016444$  b=0,79583  $b^2=0,63335$   $lg\ k=8,4645245$   $lg\ k^2=6,9290490$  k=0,02914

 $k^2 = 0.0008492$ 

Es ist hierbei die Axe c=1 gesetzt. Es war nun die allgemeine Formel für die Neigungswinkel der Kanten:  $\sin : \cos = ab\sqrt{n^2(m+k)^2 + m^2b^2 + n^2\alpha^2} : b^2(\mu+k)m-a^2 \gamma n$ In Rücksicht auf die Wahl des positiven und negativen Zeichens bedarf es einiger Vorsicht. Wie wir aus dem Beweise der Formel ersehen, gilt stets auf derjenigen Seite das Zeichen m+k, wo die gegen c rechtwinklig substituirte Sectionsebene über der gegen c schiefwinkli-Diess ist bei unserem Datolith auf der Vorderseite der Fall. Es gilt demnach das Zeichen m+k für die beiden vorderen Quadranten, und das Zeichen m - k für die beiden hinteren. Das Zeichen  $\mu \pm k$ bezieht sich auf die Sectionslinie, welche  $\mu + k$  bekommt, wenn sie die a, und  $\mu-k$ , wenn sie die a'Nehmen wir nun z. B. einen der hinteren Quadranten, so gilt hier das Zeichen m-k. Die den Quadranten einschließenden Axen a' und b sind als absolute Größen zu betrachten. Schneidet also die Sectionslinie diese, so sind die Factoren  $\mu$  und  $\nu$  in dem allgemeinen Ausdrucke  $\left[\frac{a'}{\mu}:\frac{b}{\nu}\right]$  positiv. Schneidet die Linie die Theile der Axen, welche jenseits des Centrums lie-

gen und den Quadranten nicht einschließen, so werden

hier die Factoren negativ. Beide können jedoch nie zugleich negativ werden, weil sonst die Linie keinen Zonenpunkt aus dem Quadranten gemein haben kann. Das Zeichen  $\mu \pm k$ , welches für die Sectionslinie gilt, wird  $\mu - k$ , wenn die Linie a' schneidet, und zwar in unserem angenommenen Quadranten positiv, also  $+(\mu - k)$ ; hingegen  $\mu + k$ , wenn sie die Axe a schneidet, und zwar negativ, also  $-(\mu + k)$ , weil dieser Theil der Axe den Quadranten nicht einschließt. Es bleibt jedoch dasselbe, wenn man sich zur Regel macht, vorn gleichmäßig mit m+k auch  $\mu+k$ , so wie hinten mit m-k auch  $\mu-k$  zu setzen. Man hat dann weiter nichts zu berücksichtigen, als die Vorzeichen von  $\mu$  und  $\nu$ . Im Verlaufe der Rechnung wollen wir auf ein Beispiel außmerksam machen.

Wollen wir jetzt die Neigungen der Flächen aus dem ersten Kantenzonenpunkte  $\left(\frac{a}{1} + \frac{b}{1}\right)$  berechnen, so dürfen wir in der allgemeinen Formel nur m=n=1 setzen, um für diesen Punkt folgende specielle Formel zu bekommen:

$$sin: cos = ab\sqrt{(1+k)^2 + a^2 + b^2} : (\mu + k)b^2 - \nu a^2.$$

Da der sin von den Veränderlichen  $\mu$  und  $\nu$  unabhängig ist, so ist er constant und allen Neigungen dieser Zone gemein. Es ist aber:

Für die Neigung der Säulenfläche  $x = [a: \infty b]$  ist  $\mu = 1$ ,  $\nu = 0$ , folglich der  $\cos = (1 + k)b^2$ , oder:

$$lg(1+k) = 0.9124576$$
  
 $lgb^2 = 9.8016444$   
 $lgcos = 9.8141020$ , also:  
 $lgtg = 10.2967908$ 

diess giebt einen Winkel von 63° 12' als Neigungswinkel der Fläche x gegen die Säule M. Für die Fläche  $v=[b:\infty a]$  ist  $\mu=0$ , v=1, folglich  $\cos=b^2 k-a^*$ 

$$lg b^2 k = 8,2661689$$
 giebt die Zahl  
0,018457  
 $a^2 = 0,98334$   
 $cos = 0,964883$ 

$$lg cos = 9,9844733$$
  
 $lg tg = 10,1264195$ 

giebt als Neigung von  $\nu$  zu M den Winkel 55° 13'. Für die Fläche r = [2a:2b] erhalten wir  $\mu = \frac{1}{4}$ ,  $\nu = \frac{1}{2}$ , folglich:

$$lg(\frac{1}{2}+k) = 9,7235706$$

$$lg b^2 = 9,8016444$$

$$\dots = 9,5252150$$

num = 0,33513  $\frac{a^2}{2} = 0,49167$  cos = 0,15654

$$lg.cos = 9,1946253$$

$$lg.tg = 10,9162675$$

giebt als Neigungswinkel der Fläche r gegen M. 85° 5'.

Für den Zonenpunkt (2a'+2b) aus dem hinteren Quadranten ist in der allgemeinen Formel  $m=\frac{1}{4}$ ,  $n=\frac{1}{4}$ , und da hier das negative Zeichen der Formel gilt, so erhalten wir:

$$sin: cos = ab\sqrt{\frac{1}{4}(\frac{1}{2}-k)^2 + \frac{1}{4}b^2 + \frac{1}{4}a^2} : b^2(\mu - k)\frac{1}{2} - a^2 \cdot \nu \cdot \frac{1}{2}$$

$$= ab\sqrt{(\frac{1}{2}-k)^2 + a^2 + b^2} : b^2(\mu - k) - a^2\nu$$

$$(\frac{1}{4}-k)^2 = 0,22171$$

$$a^2+b^2 = 1,61669$$

$$\dots = 1,83840$$

$$lg V \dots = 10,1322200$$

$$lg ab = 9,8971741$$
\*  $lg sin = 10,0293941$ 

$$fl.s...\mu = 1, \nu = -\frac{1}{4}$$

$$lg cos = 10,0459485$$

$$(1-k)b^2 = 0,61490$$

$$fl.s...\mu = 1, \nu = -\frac{1}{4}$$

$$lg tg = 9,9834456 \dots 43 \cdot 54$$

$$fl.\mu' \dots \mu = \frac{3}{2}, \nu = -1$$

$$lg cos = 10,2821461$$

$$cos = 1,91487$$

$$lg tg = 9,7472480 \dots 29 \cdot 12,$$

$$fl.\pi \dots \mu = -\frac{1}{4}, \nu = 1$$

$$lg cos = 10,1200801$$

$$lg tg = 9,9093140 \dots 39 \cdot 4$$

$$kb^2 = 0,018457$$

$$fl.n \dots \mu = 0, \nu = \frac{1}{4}$$

$$lg cos = 9,7076724$$

$$lg tg = 10,3217217 \dots 64 \cdot 31.$$

Wir können hier an einem Beispiel das über  $\mu \pm k$  Gesagte erläutern. Für die Fläche  $\pi$ , welche die Axe vorn schneidet in 2 und die Axe b in 1, erhalten wir eigentlich den  $\cos = b^2$ .  $-(\frac{1}{2}+k)-a^2=-(b^2(\frac{1}{4}+k)+a^2)$ . Wir haben aber bei unserer Rechnung das Zeichen  $\mu-k$  beibehalten, und bloß  $\mu=-\frac{1}{2}$  gesetzt, wir bekommen alsdann  $\cos = b^2(-\frac{1}{4}-k)-a^2=-(b^2(\frac{1}{4}+k)+a^2)$ , was dasselbe ist.

Hat der Zonenpunkt das allgemeine Zeichen  $\left(\frac{a}{m} + \frac{b}{\infty}\right)$ ,

d. h. liegt er in der Axe a, so wird die speciellere Formel folgende:

$$\sin : \cos = \frac{b}{a} \sqrt{(m+k)^2 + a^2} : -\nu.$$

Das negative Vorzeichen des cos lässt man unberücksichtigt. Wir überheben uns hier der weiteren Rechnung, und verlegen den Zonenpunkt in die Axe b. Da hier das allgemeine Zeichen  $\left(\frac{a}{\infty} + \frac{b}{n}\right)$  lautet, so bekommt die specielle Formel die Form:

$$\sin:\cos=\frac{a}{b}\sqrt{n^2+b^2}:\mu\pm k.$$

Setzen wir in dieser n=1, d. h. haben wir den Zonenpunkt (b+oa) im Auge, so ist  $sin=\frac{b}{a}\sqrt{1+b^2}$ , und  $cos=\mu \pm k$ , wo das positive Zeichen für die Schnitte der Axe a, das negative für die der Axe a' gilt.

$$lg \sqrt{1+b^2} = 0,1065330$$

$$lg \frac{a}{b} = 0,0955297$$

$$fl v \dots \mu = 0 \dots lg k = 8,4645245$$

$$lg tg = 11,7375382 \dots 88.57$$

$$fl \pi \dots \mu = \frac{1}{2} \dots lg (\frac{1}{2}+k) = 9,7235706$$

$$lg tg = 10,4784921 \dots 71.34$$

$$fl \varrho \dots \mu = 1 \dots lg (1+k) = 0,0124576$$

$$lg tg = 10,1896051 \dots 57.8$$

$$fl \mu \dots \mu = \frac{3}{4} \dots lg (\frac{3}{2}+k) = 0,1844200$$

$$lg tg = 10,0051851 \dots 45.20$$

$$fl \mu' \dots \mu = -\frac{3}{4} \dots lg (\frac{3}{4}-k) = 0,1675536$$

$$lg tg = 10,0345091 \dots 47.17$$

$$fl \sigma \dots \mu = 2 \dots lg (2-k) = 0,2946646$$

$$lg tg = 9,9073981 \dots 38.56$$

Für die Flächen der Verticalzone liegt der Zonenpunkt im Unendlichen, denn ihre Sectionslinien gehen parallel. Es fallen aber bekanntlich solche Flächen in eine Verticalzone, deren Zeichen  $\left[\frac{a}{\mu}:\frac{b}{\mu}\right]$  die Form  $\left[\frac{a}{p \cdot m}:\frac{b}{p \cdot n}\right]$  annimmt. Alle diese Sectionslinien gehen derjenigen der Säulenfläche  $\left[\frac{a}{m}:\frac{b}{n}:\infty\ c\right]$  parallel, mithin hat ihr Zonenpunkt, der im Unendlichen liegt, das Zeichen  $\left(\frac{a \cdot \infty}{m} + \frac{b \cdot \infty}{n}\right)$ . Wir setzen demnach in der allgemeinen Formel  $m = \frac{m}{\infty}$  und  $n = \frac{n}{\infty}$ , und erhalten so die specielleren:

$$sin: cos = ab$$

$$\sqrt{\frac{n^2}{\infty^2} \left(\frac{m}{\infty} + k\right)^2 + \frac{m^2}{\infty^2} b^2 + \frac{n^2}{\infty^2} a^2};$$

$$b^2 (\mu + k) \frac{m}{\infty} - a^2 v \frac{n}{\infty}$$

 $=abV_{n^2(a^2+k^2)+m^2b^2}:b^2(\mu+k)m-a^2\nu n.$ 

Die Flächen P,  $\rho$ , r, r' fallen in eine Verticalzone, suchen wir ihre' Neigung gegen die Säule M, so müssen wir m=n=1 setzen, und erhalten dann:

$$sin: cos = ab\sqrt{k^2 + a^2 + b^2}: b^2(\mu + k) - a^2\nu$$

$$k^2 + a^2 + b^2 = 1,61754$$

$$lg\sqrt{\dots} = 10,1044221$$

$$lg ab = 9,8971741$$

$$lg sin = 10,0015962$$

$$fl P \dots \mu = 0, \nu = 0$$

$$lg kb^2 = 8,2661689$$

$$lg tg = 11,7354273 \dots 88.57$$

$$fl \varrho \dots \mu = 1, \nu = -1$$

$$lg cos = 10,2135443$$

$$a^2 = 0,96334$$

$$cos = 1,63514$$

lg tg = 9,7880519...31.33

$$flr...\mu = \frac{1}{4}, \nu = -\frac{1}{4}$$

$$lg cos = 9,9174005$$

$$\frac{1}{2}a^{2} = 0,49167$$

$$cos = 0,82680$$

$$lg tg = 10,0841957...50.31$$

$$flr'...\mu = -\frac{1}{2}, \nu = \frac{1}{2}$$

$$lg cos = 9,8975666$$

$$\frac{1}{2}a^{2} = 0,49167$$

$$cos = 0,78989$$

$$lg tg = 10,1040296...51.48$$

Da wir die Neigung der fünf Flächen unter sich kennen, so kann man durch einfache Addition und Subtraction die Neigungen der Flächen gegen P finden.

Was endlich die Neigung der Flächen gegen die Axe c betrifft, so kann man die Formel leicht finden, indem man vom Mittelpunkte auf die Sectionslinie in der gegen c rechtwinkligen Sectionsebene ein Perpendikel fällt, dieses ist dann der sin, wenn die Axe c selbst der cos ist. Jedoch wir können es ebenfalls aus unseren Formeln entwickeln, denn die Neigung einer Fläche  $\left[\frac{a}{\mu}:\frac{b}{\nu}\right]$  gegen c kommt mit der überein, welche sie gegen eine solche Säulenfläche hat, die mit ihr in der gegen c rechtwinkligen Sectionsebene parallele Sectionslinien macht. Da besagte Fläche  $\left[\frac{a}{c}:\frac{b}{c}\right]$  hier aber den Ausdruck

besagte Fläche  $\left[\frac{a}{\mu}:\frac{b}{\nu}\right]$  hier aber den Ausdruck  $\left[\frac{a}{\mu + k}:\frac{b}{\nu}\right]$ 

bekommt, so muss die Säulensläche so beschaffen seyn, dass sie dem Ausdrucke  $\left[\frac{a}{\mu \pm k} : \frac{b}{\nu} : \infty c\right]$  in der gegen c rechtwinkligen Sectionsebene genügt. Die Sectionslinien gehen dann in dieser Ebene parallel, ihr Zonenpunkt erhält also das Zeichen  $\left(\frac{a \cdot \infty}{\mu \pm k} + \frac{b \cdot \infty}{\nu}\right)$ , worin das eine Glied negativ zu nehmen ist, wenn wir das andere po-

sitiv setzen, und umgekehrt. Substituiren wir also in die Formel der gegen c rechtwinkligen Sectionsebene  $sin: cos = ab\sqrt{m^2n^2 + m^2b^2 + n^2a^2}: b^2\mu m - a^2\nu n$   $m = \frac{\mu \pm k}{\infty}$ ,  $n = \frac{-\nu}{\infty}$ ; ferner  $\mu = \mu \pm k$ ,  $\nu = \nu$ , so erhalten wir die neue:

$$sin: cos = a b \sqrt{\frac{(\mu \pm k)^2}{\varpi^2} \cdot \frac{v^2}{\varpi^2} + \frac{(\mu \pm k)^2}{\varpi^2} b^2 + \frac{v^2}{\varpi^2} a^2} :$$

$$b^2 \frac{(\mu \pm k)^2}{\varpi} + a^2 \frac{v^2}{\varpi}$$

$$= ab \sqrt{(\mu \pm k^2 b^2) + v^2 a^2} : b^2 (\mu \pm k)^2 + a^2 v^2$$

$$sin cos = ab : \sqrt{b^2 (\mu \pm k)^2 + a^2 v^2}.$$

Wir sind jetzt in den Stand gesetzt durch vorstehende Formeln, die sämmtlich aus der allgemeinen hervorgingen, jede nur mögliche Kantengröße zu finden.

Die Kenntnis der ebenen Winkel hat weniger Interesse, und ist von geringerer Wichtigkeit. Jedoch wollen wir ebenfalls ein Beispiel geben.

Wir haben in diesen Annalen, Bd. XXXIV S. 652, die beiden allgemeinen Formeln der ebenen Winkel für drei rechtwinklige Axen aufgestellt. Da es uns dort nur um eine Einsicht in die Rechnung zu thun war, so liefsen wir das  $\nu$  noch unbestimmt. Wollen wir die Formeln jedoch practisch anwenden, so müssen wir zunächst den Coëfficienten  $\frac{1}{\nu}$  suchen. Die allgemeinen Formeln, welche auf einer Sectionslinie  $\left[\frac{a}{m}:\frac{b}{n}\right]$  statt haben, waren:

1) 
$$sin:cos=n^2a^2\pm\frac{1}{\nu}(n^2a^2+m^2b^2):mn\sqrt{n^2a^2+m^2b^2+a^2b^2};$$

2) 
$$sin: cos = m^2b^2 \pm \frac{1}{\nu}(n^2a^2 + m^2b^2): mn\sqrt{n^2a^2 + m^2b^2 + a^2b^2}$$
, wo das  $\frac{1}{\nu}$  in beiden Formeln noch verschiedene Wer-

the hat.

Nennen wir in Fig. 6 Taf. III das gesuchte Stück  $\frac{p}{v}$ ,  $p = \sqrt{\frac{a^2}{m^2} + \frac{b^2}{n^2}}$ , so verhält sich:

$$\frac{a}{m}:\frac{a}{\mu}=p:\frac{p}{v},\frac{p}{\nu}=\frac{m}{\mu}p,$$

der andere Theil von p ist dann  $\frac{\mu - m}{\mu} p = \frac{n}{\nu} p$ , wo  $\frac{1}{\mu}$ 

und  $\frac{1}{\nu}$  die gewohnten Bezeichnungen für die Abstände des Punktes von den Axen bedeuten. Die beiden Formeln bekommen also jetzt den Ausdruck:

1)  $\sin : \cos = n^2 a^2 \pm \frac{n}{\nu} (n^2 a^2 + m^2 b^2) : mn \sqrt{n^2 a^2 + m^2 b^2 + a^2 b^2}$ 

=
$$n a^2 \pm \frac{1}{v} (n^2 a^2 + m^2 b^2) : m \sqrt{n^2 a^2 + m^2 b^2 + a^2 b^2}$$

2)  $sin: cos = m^2b^2 + \frac{m}{\mu}(n^2a^2 + m^2b^2) : mn\sqrt{n^2a^2 + m^2b^2 + a^2b^2}$ 

=
$$m b^2 \pm \frac{1}{\mu} (n^2 a^2 + m^2 b^2)$$
:  $n \sqrt{n^2 a^2 + m^2 b^2 + a^2 b^2}$ 

Den cas trifft die Sectionslinie im Punkte x; von den zwei Gliedern des sin der Formel (2) bedeutet yx das erste Glied, wovon das zweite subtrahirt werden muss, so oft der Schenkel des ebenen Winkels zwischen xy fällt, hingegen dazu addirt, wenn er über y hinaus fällt. Eben so verhält es sich mit der Formel (1) auf der andern Seite des cos. Man bekommt nun aber immer noch dieselbe absolute Linie qx, mag man von xy das grössere Stück qy abziehen, oder zu zx das Stück qz ad-Wir können daher mit Einer Formel fort rechnen, wenn wir nur den sin in seiner absoluten Größe Am bequemsten rechnet es sich vielleicht mit Wir legen also diese ein- für allemal der der zweiten. Rechnung zum Grunde, setzen in dieser statt des Zeichens »±« das einfachere »—«, müssen aber dann μ positiv oder negativ nehmen, je nachdem es durch die Axe a derselben Seite, wo der cos die Sectionshinie trifft, gemessen wird, oder durch die der entgegengesetzten. Wollen wir nun die Correctionsformel einführen, so setzen wir nur  $m=m\pm k$ , wo das Zeichen davon abhängt, ob der cos einen vorderen oder einen hinteren Quadranten trifft, und  $\mu=\mu\pm k$ , abhängig davon, ob es durch die Axe a oder a' gemessen wird. Die allgemeine Formel lautet demnach:

 $sin:cos=(m\pm k)b^{2}$ 

$$\frac{1}{\mu \pm k} \left( (m \pm k)^2 b^2 + n^2 a^2 \right) : n \sqrt{n^2 a^2 + (m \pm k)^2 b^2 + a^2 b^2} )$$

Wir können in dieser Formel wieder gleichmäßig mit m+k auch  $\mu+k$  und mit m-k ebenfalls  $\mu-k$  setzen, müssen dann aber auf die Vorzeichen von  $\mu$  achten, welche positiv sind, so oft der senkrechte Abstand in dem Quadranten liegt, wo der  $\cos$  die Sectionslinie schneidet, negativ im entgegengesetzten Falle.

Suchen wir nun z. B. die ebenen Winkel in der Fläche  $\varrho$ , so gilt hier, da der cos einen vorderen Quadranten schneidet, das Zeichen m+k, und da  $\varrho=[a:b]$ , so ist m=n=1, folglich die specielle Formel:  $\sin:\cos=(1+k)b^2$ 

$$-\frac{1}{\mu+k}\Big((1+k)^2b^2+a^2)\Big): \sqrt{a^2(1+b^2)+(1+k)^2b^2}$$

$$\lg(1+k)^2b^2 = 9.8265476\dots num\dots 0.67073$$

$$a^2(1+b^2)=1.60613$$

\* 
$$\lg \cos = \lg \sqrt{\dots} = 10,1786624$$
 2,27686  $\lg[(1+k)^2b^2+a^2] = 10,2185500\dots num \dots 1,65407 = \pi$   $\lg(1+k)b^2 = 9,8140900\dots num \dots 0,65177 = \pi$ 

<sup>&#</sup>x27;) In unserer Correctionsformel, diese Annal. Bd. XXXIV S. 657, haben wir den Factor  $\frac{1}{r}$  absolut genommen, und ihn weiter nicht näher bestimmt, wir mußsten ihn also auch unverändert stehen lassen.

Gehen wir in der Sectionslinie  $\varrho$  von dem Punkte (b+2a) aus, so ist für ihn  $\mu=\frac{1}{2}$ , für die folgenden Punkte wird nun der Reihe nach  $\mu=\frac{2}{3},\frac{4}{3},1,\frac{4}{3},2,3,\infty$ . Jetzt geht die Linie in den hinteren Quadranten über. Für diese Punkte wird also  $\mu=-5$ , -4, -3, -1...; diese Zahlen haben wir einfach zu substituiren, um de einzelnen sin zu bekommen. Es wird alsdann  $\frac{1}{\mu+1}$ 

$$= \frac{2}{1+2k}, \frac{3}{2+3k}, \frac{4}{3+4k}, \frac{1}{1+k}, \frac{4}{5+4k}, \frac{1}{2+k}, \frac{1}{3+k}, 0; -\frac{1}{5-k}, -\frac{1}{4-k}, -\frac{1}{3-k}, -\frac{1}{1-k}, \dots$$

Um nicht zu weitläufig zu seyn, heben wir nur einige Punkte heraus, z. B.  $\frac{3}{2+3k}$ 

$$lg 3 = 0,4771213$$

$$lg (2+3k) = 0,3196057$$

$$... = 10,1575156$$

$$lg n = 10,2185500$$

Für den Punkt 
$$\frac{1}{1+k}$$
 ist  $lg(1+k) = 0.0124516$ 

$$lg \frac{\pi}{1+k} = 10,2060984...num...1,6073$$

$$lg sin = 9,9802443 \qquad \frac{\tau = 0,65177}{sin = 0,95553}$$

$$lg cotg = 10,1984181 \dots 32.20$$

Für den Punkt 0 ist
$$lg \sin = lg \tau = 9,6140900$$

$$lg \cot g = 10,3645724...23.22$$
Für den Punkt  $-\frac{1}{1-k}$  ist
$$lg (1-k) = 9,9871566$$

$$lg \frac{\pi}{1-k} = 10,2313934...num...1,7037$$

$$lg \sin = 10,3720831$$
 $\tau = 065177$ 

$$lg sin = 10,3720831$$

$$sin = 2,35547$$

$$lg cotg = 9,8065793...57.22.$$

Schneidet der cos den hinteren Quadranten, wie dieses z. B. mit der Linie s = [a': 2b] der Fall seyn würde, so gilt hier die allgemeine Formel:

$$sin:cos = (m-k)b^2 - \frac{1}{\mu-k} \left( (m-k)^2 b^2 + n^2 a^2 \right) :$$

$$n \sqrt{n^2 a^2 + (m-k)^2 b^2 + a^2 b^2}.$$

Wir überheben uns jedoch der weiteren Rechnung und suchen die Formel für den speciellen Fall in der Sectionslinie  $\left[\frac{a}{m}:\frac{b}{o}\right]$ . Um versteckte Factoren zu vermeiden, müssen wir die Formel (1) nehmen, welche lautet:

$$sin:cos = na^2 - \frac{\mu}{\nu(\mu \pm k)} \left[ (m \pm k)^2 b^2 + n^2 a^2 \right] :$$

$$(m \pm k) \sqrt{n^2 a^2 + (m \pm )k^2 b^2 + a^2 b^2} ;$$

setzen wir in dieser n=o, und  $\mu=m$ , welche in unserem Falle gleich werden, so ergiebt sich:

$$sin:cos = \frac{m}{\nu(m \pm k)} (m \pm k)^{2} b^{2} : (m \pm k)^{2} \sqrt{(m \pm k)^{2} b^{2} + a^{2} b^{2}}$$

$$= \frac{m}{\nu} b : \sqrt{(m \pm k^{2} + a^{2})},$$

wo plus auf der vorderen, minus auf der hinteren Seite gilt.

Für eine Fläche  $\left[\frac{b}{n}:\frac{a}{o}\right]$  setzen wir in unserer allgemeinen Formel m=o, und erhalten:

$$sin:cos + kb^2 - \frac{1}{\mu + k}(k^2b^2 + n^2a^2):n\sqrt{n^2a^2 + k^2b^2 + a^2b^2},$$

wo das Plus für die Punkte im vorderen Quadranten, das Minus für die im hinteren gilt.

Für eine Fläche aus der Zone des Mittelpunktes:  $\left[\frac{a}{m}:\frac{b}{n}:\infty c\right] = \left[\frac{a}{m.\infty}:\frac{b}{n.\infty}:c\right]$  müssen wir  $m=m.\infty$  und  $n=n.\infty$  setzen, und erhalten dann:

$$sin:cos=m. \infty b^{2} - \frac{1}{\mu - k} (m^{2}. \infty^{2} b^{2} + n^{2}. \infty . a^{2}):$$

$$: n. \infty \sqrt{n^{2}. \infty^{2}. a^{2} + m. \infty^{2} b^{2} + a^{2}. b^{2}}$$

$$= \frac{1}{\mu + k} (m^{2} b^{2} + n^{2} a^{2}): n \sqrt{n^{2} a^{2} + m^{2} b^{2}}$$

$$= \sqrt{m^{2} b^{2} + n^{2} a^{2}}: n. (\mu + k).$$

Suchen wir die ebenen Winkel der Punkte in der Axe a, so muß sich natürlich ergeben:

$$sin: cos = a: \mu \pm k$$
,

und eben so für die in der Axe b:

$$sin: cos = b: \nu$$
,

Formeln, die man unmittelbar aus der Figur abliest.

Die ebenen Winkel in der Projectionsstäche sind sämmtlich in der Figur gezeichnet. Sie liegen jedoch sehr zerstreut. Da aber die Winkel, welche die Sectionslinien unter sich machen, dieselben bleiben, mag man auch die Linien parallel mit sich verrücken, so kann ich sämmtliche durch einen Punkt gelegt denken, und alsdann unmittelbar sin und cos von den Axen ablesen. Will ich z. B. die Neigung von  $\mu'$  gegen g finden, so lege ich g durch den Zonenpunkt  $\left(\frac{b}{1} + \frac{a}{0}\right)$ , alsdann habe ich für sie als Neigung gegen die Axe b die Formel:

$$sin: cos = a_s: b;$$

für

für  $\mu'$  habe ich  $\sin : \cos = \frac{2a_0}{3} : b$ , folglich finde ich dar-

aus die Neigung beider Linien gegen einander. Lege ich nun sämmtliche Linien durch gedachten Punkt, so kann ich das Verhältnis für die Neigung der Linien gegen die Axe unmittelbar ablesen, und somit leicht die Neigung der einzelnen Linien gegen einander finden.

Um nun eine Uebersicht, insonders der Kantenwinkel zu haben, kann man, wie wir in Fig. 2 Taf. III gegethan haben, dieselben zwischen die Sectionslinien einschreiben. Es bedarf hierzu natürlich bei den 2- und 1-gliedrigen Systemen nur einer halben Figur, ja bei den 2- und 2-gliedrigen nur eines Quadranten 1). Man kann jedoch fast eben so bequem die Flächen nur zonenweis zusammenstellen, wie z. B. aus der Zone  $(\frac{b}{1} + \frac{a}{0})$ :

$$b=0$$
 $\sigma=38.56$ 
 $\mu'=8.21$ 
 $\nu=43.46$ 
 $\pi=17.23$ 
 $\varrho=14.26$ 
 $\mu=11.48$ 
 $b=45.20$ 

und alsdann durch Addition die verschiedenen Neigungen finden.

Die ebenen Winkel sind weniger wissenswürdig, jedoch würde man sie auf die Sectionslinien selbst ein-

18

<sup>1)</sup> Da es unserer Projection allerdings besonders' bei dem regulăren und viergliedrigen Systeme sum Vorwurse gereicht, dass die Figuren nicht selten zu sehr ausgedehnt werden, so kann dem Uebelstande hierdurch leicht abgeholsen werden; denn wir brauchen nur Einen Quadraten zu zeichnen. Da die Zonen in diesen Systemen auch leichter übersehbar sind, so ist es um so weniger schwierig, sich aus einem Viertel das ganze Bild im Geiste zu ergänzen.

schreiben, sofern man sie übersichtlich zusammenstellen wollte.

Da wir in unserer Figur den Krystall abstract mathematisch darstellen, so ist sie Jedem verständlich, der bis zur körperlichen Trigonometrie vorgedrungen ist. Es könnte daher der Mathematiker dem Krystallographen leicht bülfreiche Hand leisten, namentlich könnten Lehrer an Schulen sie als logarithmische Uebungsbeispiele ihren Schülern geben, und so der Mineralogie durch Berechnung einer Reihe von Winkeln einen nicht geringen Dienst erweisen.

Hat man sich Ebene- und Kanten-Winkel berechnet, so controlirt man die gefundenen Werthe mittelst der bekannten Formeln, die wir für eine rechtwinklige körperliche Ecke aufstellten. So hat z. B. die Octaëdersläche e gegen die Ebene ac eine Neigung von 48.55, gegen die be aber 57.8; der ebene Winkel, welcher der rechtwinkligen Kante gegenüber steht, beträgt 55.42. Sind nun die Resultate richtig, so muss  $cos c = cotg A \cdot cotg B$ seyn, wenn wir die Winkel der Reihe nach mit A, B, Wir erhalten zum Resultate 9,7507410 c bezeichnen. Da ich bei der Rechnung halbe Minuten **==9,7508140.** vernachlässigte, so stimmt dieses genau. So lassen sich die Neigungen der hinteren Flächen durch die ebenen Winkel auf der Fläche ac controliren, wenn man den Satz  $\cos b = \frac{\cos B}{\sin A}$  in Anwendung bringt. Viele verein-

zelt liegende Zonenpunkte lassen sich vermittelst dieser Sätze oftmals sehr leicht berechnen, wie dieses Hr. Prof. Kupffer schon früher ausgeführt hat. Die Figur führt uns aber in die klarste Einsicht, und wenn wir sie fleisig studiren, so wird nicht nur nicht der Getibte, sondern auch selbst nicht einmal der Anfänger in irgend einem Falle in Verlegenheit kommen.

## X. Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols; von Justus Liebig.

Vor einiger Zeit (diese Annal. Bd. XXVII S. 605) habe ich eine Analyse einer eigenthümlichen ätherartigen Flüssigkeit bekannt gemacht, zu welcher mich der Entdecker derselben veranlasst hatte, sie wurde von ihm zuerst unter dem Namen Sauerstoffäther beschrieben. Döbereiner gab zwei Methoden zu ihrer Darstellung an; nach der frühesten hatte er diesen Körper durch Destillation von Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Alkohol, und nach einer späteren durch Oxydation von Alkohol bei Mitwirkung von Platinschwarz erhalten.

Als ein Hauptkennzeichen dieser Substanz hatte Döbereiner beobachtet, dass sie, mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, sich in einen gelben oder braunen harzähnlichen Körper verwändelt, und dass sie von concentrirter Schweselsäure augenblicklich verkohlt wird.

Die mir von Döbereiner mitgetheilte Flüssigkeit verhielt sich gegen Kali und Schwefelsäure ganz so, wie von ihm angegeben worden war; aber sie zeigte sich in meinen Versuchen als ein Gemenge von zwei ungleich flüchtigen Substanzen, von denen die eine, die flüchtigere, mit Kali sogleich das gelbe Harz bildete, während die andere unter denselben Umständen erst bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff braun wurde und zu dem nämlichen Zersetzungsproduct Veranlassung gab.

Ich habe die letztere Flüssigkeit Acetal genannt.

Der berühmte Entdecker des Acetals theilte mir damals gleichzeitig mit, dass sein Sauerstoffäther mit Ammoniakgas eine weisse krystallinische Verbindung bilde; ich konnte sie beim Zusammenbringen dieses Gases mit Acctal nicht erhalten. Mein ausgezeichneter Freund setzte mich nun kürzlich durch eine neue Sendung von Sauerstoffäther und durch Mittheilung einer kleinen Portion der von ihm entdeckten Ammoniakverbindung in den Stand, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. Ich überzeugte mich sehr bald, dass die in dem Sauerstoffäther enthaltene flüchtigere Substanz allein die Fähigkeit besas, mit Ammoniak die eben erwähnte seste krystallinische Verbindung zu bilden, und dass diese Eigenschaft einer bis jetzt unbekannten äuserst flüchtigen Materie angehört, die ich jetzt unter dem Namen Aldehyd näher beschreiben will.

#### Aldehyd.

Der Aldehyd wird aus seiner Ammoniakverbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren gewonnen. Die Darstellung dieser Ammoniakverbindung muß also der des Aldehyds vorausgehen, und ich beschreibe sie aus diesem Grunde zuerst.

Der Aldehyd entsteht auf die mannigfaltigste Weise, man kann ihn aus Aether und aus Alkohol erhalten.

Die Entstehung des Aldehyds aus Aether ist ganz merkwürdig. Wenn man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken angefüllte glühende Glasröhre treibt, so zerfalten sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; man bemerkt dabei einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsproducte durch ein passendes Gefäß, was zur Hälfte mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd in dem Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre

vorher geleitet hat, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefässes mit durchsichtigen und glänzenden. Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser besreit und an der Lust trocknen lässt.

Auf diesem Wege ist es zuerst gelungen, diese Verbindung rein zu erhalten; eine Quantität von 20 bis 30 Grammen, die man nach diesem Verfahren in 18 bis 24 Stunden darstellen konnte, gab hinreichende Mittel an die Hand, um seine hauptsächlichsten Eigenschaften auszumitteln, und nach einer näheren Kenntniss derselben war es leicht, es in allen den Körpern aufzusuchen, in denen es als Bestand- oder Gemengtheil enthalten seyn könnte.

Durch Destillation von verdünntem Alkohol mit Schweselsäure und Manganhyperoxyd oder schweselsaurer Chromsäure kann man das Aldehydammoniak am leichtesten und in jeder Menge erhalten. Ein Gemisch von 4 Weingeist von 80 Proc., 6 Manganhyperoxyd, 6 Schweselsäure und 4 Wasser wird der Destillation unterworsen. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd neben Weingeist und einigen anderen Producten über, auf deren nähere Untersuchung ich später zurückkommen will. Es entwickelt sich bei dieser Destillation Kohlensäure, aber nicht mehr als die übergehende Flüssigkeit ausgelöst behalten kann. Der Aldehyd ist ausnehmend slüchtig, und man hat deshalb besondere Sorgsalt aus die Abkühlung zu verwenden, wenn man nicht großen Verlust erleiden will.

Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergebende anfängt sauer zu reagiren; diess findet statt, wenn etwa 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Th. davon ab. Das Uebergegangene wird über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweiten Mal rectificirt, so dess man zuletzt  $1\frac{1}{4}$  Th. von Wasser ganz, und von Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Product dieser Operationen muß nun mit Ammoniakgas gesättigt werden; man könnte letzteres geradezu hineinleiten, aber in diesem Fall würde die vollständige Sättigung nur schwierig zu erreichen seyn, weil die Flüssigkeit bald zu einem krystallinischen Brei gestehen würde.

Es ist besser das Destillat mit seinem doppelten Volumen Aether zu mischen und alsdann Ammoniakgas hineinzuleiten. Bei der Verbindung des Aldehyds mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, man muß deshalb das Gemisch mit kaltem Wasser umgeben. Zwischen dem Apparate, woraus sich Ammoniak entbindet, und der Flüssigkeit, die man damit sättigen will, muß man eine Sicherheitsflasche oder irgend eine Vorrichtung anbringen, wodurch dem Zurücksteigen des Aldehyds in den Ammoniak-Apparat vorgebeugt wird; denn die Absorption geht mit einer solchen Schnelligkeit vor sich, daß sich ein Unfall der Art sonst nicht vermeiden läßt.

In dem Maasse nun als die Flüssigkeit Ammoniak aufgenommen hat, sieht man sie trüb werden, and eine sehr große Menge von durchsichtigen farbfosen Krystallen zu Boden fallen. Diese Krystalle sind Aldehydammoniak, das man zwei bis drei Mal mit reinem Aether abzuwaschen hat, um es vollkommen pein zu haben.

Man kann dieselbe Verbindung aus Alkohof erhalten, wenn man ihn im verdünnten Zostande mit Chlorgas unter beständiger Abkühlung sättigt. Nachdem sich der Chlorgeruch verloren hat, destillirt man die Flüssigkeit; wenn etwa  $\frac{1}{20}$  übergegangen ist, so wechselt man die Vorlage, denn was von da an kommt, ist reiner Wein-

geist, den man auf's Neue mit Chlor sättigen und auf die nämliche Art behandeln kann.

Das Destillat, was zuerst übergegangen ist, rectificirt man mehrmals über Chlorcalcium, bis es so weit vom Wasser befreit ist, dass es sich mit Aether vermischen läßt. Nach der Sättigung mit Ammoniakgas erhält man daraus eine reichliche Menge Aldehydammoniak.

Diese Methode wäre nicht unvortheilhaft, wenn die Beseitigung einer außerordentlichen Menge Chlorwasserstoffsäure, die sich dabei erzeugt, nicht unangenehm wäre.

Wenn man 1 Th. Weingeist von 80 Proc. mit 2 Th. Wasser verdünnt auf die eben beschriebene Weise mit Chlor zerlegt, so erhält man, außer Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure, kein anderes Product, namentlich keine Chlorverbindung.

In dem gewähnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine sehr reichliche Menge Aldehyd enthalten.

Wenn man ein Gemisch von 3. Th. Weingeist von 80 Proc., und 2. Th. Salpetersäure von 1,25 der Destillation unterwirft und das Product derselben im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine große Ausbeute an Salpeteräther, der, mit Ammoniakgas gesättigt, sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak in Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platiaschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet

www.man die hierbei gebildete Essigsäure, Acetal und Aldebyd enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Rectification von der Säure besteit, und das Rectificat mit Chlorcalcium, sättigt, so scheidet sich, wie Döbereiner beschrieben bat, das Aldehydhaltige Acetal in Gestalt einer obenauf schwimmenden ätherartigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit giebt, nun, mit Ammoniakgas gesättigt, sehr schöne und

weld ausgebildete Krysfalle von Aldehydammoniak; ich habe schon erwähnt, dass diese Verbindung auf die eben beschriebene Art vor drei Jahren von Döbereiner zuerst erhalten worden ist.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist sehr leicht: Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Gewicht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie mit 3 Schwefelsäure, welche man mit 4 Th. Wasser vorher verdüngt hat.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu sieden.

Das Product der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd. Man bringt ihn mit seinem gleichen Volumen Chlorcalcium in groben Stücken in eine trockne Retorte und rectificirt im Wasserbade. Man hat beim Zusammenbringen des Aldehyds mit Chlorcalcium auf äußere Abkühlung Bedacht zu nehmen, weil die durch Verbindung des Chlorcalciums mit Wasser freiwerdende Wärme hinreicht, um den abgeschiedenen Aldehyd in's Kochen zu bringen und einen Theil davon zu verflüchtigen.

Man erhält völlig reinen Aldehyd, wenn das Rectificat zum zweiten Mal über gepülvertes Chlorcalcium im
-Wasserbade destillirt wird. Bei dieser zweiten Destillation ist aller Aldehyd übergegangen, wenn die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Reiner Aldehyd ist eine farblose, wasserholle, sehr

<sup>1)</sup> Die Goudensation und Destillation des Aldehyds Isses sieht seines Flüchtigkeit wegen in den gewöhnlichen Destillingeräthschaften ohne großen Verlust nicht nusführen; ich will in dem nächsten Heste dieser Annalen einen einsachen und bequemen Destillirapparat beschreiben, welcher seit sechs Jahren in dem hiesigen Laboratorium im Gebrauch ist, und der bei den meisten Destillationen vortreffliche Dienste leistet.

leichtstüssige Flüssigkeit von 0,790 spec. Gewicht, er siedet bei 21°,8 C., und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch aus. Beim Einathmen seines Dampses verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Lust zu schöpfen, er erzeugt eine Art Brustkramps.

Mit Wasser ist er in jedem Verhältnis unter Erwärmung mischbar; versetzt man dieses Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd in Gestalt einer obenauf schwimmenden klaren Schicht von dem Wasser wieder ab; gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, durch Schütteln mit Wasser kann er von dem Aether nicht getreunt werden. Durch seine Verhindung mit Wasser und Alkohol wird seine Flüchtigkeit sehr vermindert. Die Auslösungen des Aldehyds in Wasser, Alkohol oder Aether haben nicht die geringsten Warkungen auf Pflanzenfarben.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser lenchtender Flamme. In einem mit Lust gefüllten Gesäse ausbewahrt, absorbirt er Sauerstossas und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure, ganz besonders schnell geschicht dies bei Mitwirkung von Platinschwarz; bringt man einen Tropsen davon in ein mit seuchter Lust angefülltes Gesäs; so bemerkt man angenblicklich den durchdringenden Geruch der Essigsäure. Es-löst Schwesel, Phosphor und Jod auf, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentwicklung und Erzeugung von! Chlor, und Bromwasserstellsäuse aufgenommen. Der Aldehyd wird dadurch, wie es scheint, in Chloral und Bromal verwandelt.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldebyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwicklung von salpetriger. Säure und unter Bildung von Essigsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, wird er augenblicklich dunkelbraun, sodann schwarz und dick.

Sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd ist charakteristisch.

Erwärmt man wässrigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe, nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberstäche eine rothbraune harzartige Materie ab, welche sich in lange Fäden ziehen lässt; ich will diese Substanz Aldehydharz nennen, obwohl der Name Harz vielleicht wenig passend ist.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erbitzt, wird dieses theilweise sogleich reducirt; diese Reduction ist mit einer besonderen Erscheinung begleitet: das wiederhergestellte Metall überzieht nämlich die Glasröhre, worin der Versuch am besten angestellt wird, mit einem spiegelglänzenden: Ucherzug, und diess beweist, dass hierbei keine Art von Gasentwicklung stattfindet, die man überdiess auch nicht bemerkt. Nachdem die Reduction vor sich gegangen ist, hat man in der wäserigen Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduction des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, dass alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der nämlichen Flüssigkeit, salse mit dem neuentstandenen Barytsalz auf's Neue erhitzt, sh wird es ohne Gasentwicklung vollständig zu Metall reducirt; wird diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem Silberonyd vermischt, so bildet sich bald eine Menge blätteiger glänzender Krystalle von essigsaurem Silberexyd, und außer Essigsäure bemerkt man liierbei kein anderes Product. Darch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Barvt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen.

Ganz die nämlichen Erscheinungen beobachtet man,

wenn man wässrigen Aldehyd, dem man einige Tropsen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei stattsindende charakteristische Reduction des Silheroxyds giebt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd in Flüssigkeiten, in denen man ihn vermuthet, nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Ich habe noch einer besonderen Veränderung zu erwähnen, der, unter Umständen, die mir bis jekzt unbekannt sind, der Aldehyd unterliegt; ich habe nämlich gesehen, dass in den Gesässen, worin er ausbewahrt wird. und zwar in dem Aldehyd selbst, sich lange, klare, durchsichtige Krystalle in 4seitigen Prismen bilden, welche sich eine Zeit lang beständig vermehren, so dass die Elüssigkeit zuletzt mit einem Netzwerk von feinen Krystallen angefüllt ist. Diese Krystalle sind wenig flüchtig, sie schmelzen noch nicht bei 100°, bei böherer Temperatur sublimiren sie vollständig in weissen durchsichtigen, sehr glänzenden Nadeln; die Krystalle sind ziemlich hart und lassen sich leicht in Pulver verwandeln, sie sind brennbar und geruchlos, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig oder unauflöslich. Ich habe einige Tropfen des Aldehyds, worin sie sich zu bilden ansingen, in eine graduirte Röbre mit Sauerstoffgas gebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nach 3 bis 4 Tagen war die Röhre inwendig mit feinen Krystallen bedeckt, und das Volnmen des Sauerstoffgases hatte beträchtlich abgenommen. Hiernach scheint der Einslus des Sauerstoffs bei ihrer Bildung nicht zu verkennen zu seyn, ich bin aber durch eine andere Beobachtung wieder zweifelhaft geworden. Eine große Quantität Aldehyd wurde, um es ohne Verlust ausbewahren zu können, in sechs weite, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhren vertheilt und die Röhren

zugeschmolzen. Von diesen sechs Röhren sind fünf vollkommen unverändert geblieben, in einer einzigen hat sich
nach acht Tagen, und zwar über Nacht, ein Netzwerk
von Krystallen gebildet, die sich nach ihrer Bildung nicht
weiter vermehrt haben. Ich bin im Zweisel darüber, ob
der Aldebyd, der in der bezeichneten Röhre enthalten
war; das bei seiner Rectification zuerst oder zuletzt Uebergegangene gewesen ist; jedenfalls ist in dem Aldehyd,
nachdem sich diese Krystalle gebildet haben, ein Gehalt
einer anderen weniger stüchtigen Flüssigkeit, die eine
große Aehnlichkeit mit Acetal besitzt, bemerkbar.

Die Analyse des Aldehyds ließ sich auf die gewöhnliche Art ohne Schwierigkeit bewerkstelligen; doch ist es bei seiner großen Flüchtigkeit schwer, einen kleinen Verlust bei dem Einbringen in die Verbrennungsröhre zu vermeiden, da die Glaskügelchen nicht zugeschmolzen, sondern offen mit dem Kupferoxyd geschichtet werden mußten; es ist übrigens keine der bekannten Vorsichtsmaßregeln vernachlässigt worden.

I. 0,3238 Grm. liefert. 0,260 Wasser u. 0,630 Kohlensäure II. 0,3355 - - 0,272 - - 0,663: -III. 0,420 - - 0,340 - - 0,831. -

Diese Analysen geben für 100 Th. Aldehyd:

	ī.	II.	III.
Kohlenstoff	53,798	54,6423	54,711
Wasserstoff	8,956	9,0081	8,991
Sauerstoff	37,245	36,3506	36,198

### entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

•				in 100.
4	At.	Kohlenstoff	305,748	55,024
8	. ''	Wasserstoff	49,918	8,983
2	-	Sauerstoff	200,000	35, <del>9</del> 93
1	At.	Aldebyd	555,666.	

Als Controle zu dieser Analyse habe ich das spec

Gewicht des Aldehyddampfes nach der Methode von Dumas, welche eben so bequem als leicht auszuführen ist; bestimmt. Der Ballon mit Aldehyd wurde in einen grosen Behälter mit warmem Wasser gebracht, in welchem sich die Temperatur während der Dauer des Versuchs nicht merklich änderte.

Gewicht des Ballons mit trockner Luft
Gewicht des Ballons mit Aldehyddampf
Rauminhalt des Ballons
Temperatur der Luft
Temperatur des Dampfes
Barometerstand
48,332 Grm.
48,471
48,471
12°,8
53°,5
27" 9",3

Spec. Gewicht des Aldehyddampfes 1,532.

Daraus geht denn hervor, dass in 1 Vol. Aldehyddampf bei 0° und 28" B. enthalten ist:

1 Vol. Kohlenstoff 0,84279
2 - Wasserstoff 0,13760
\(\frac{1}{2}\) - Sauerstoff 0,55130
1 Vol. Aldehyddampf 1,53169

Man wird leicht bemerken, dass der Aldehyd die nämliche Zusammensetzung besitzt, wie der Essigäther, nur ist das specif. Gewicht seines Dampfes um die Hälfte kleiner. Das Atomgewicht des Aldehyds ist, wie man in dem Folgenden sehen wird, aus seiner Ammoniakverbindung abgeleitet.

### Aldehydammoniak.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in dem Vorhergehenden beschrieben worden; man erhält sie direct, wenn man Ammoniakgas in reinen Aldehyd leitet, beide verbinden sich sogleich und unter Erwärmung zu einer festen, weißen, krystallinischen Masse.

Das Aldehydammoniak bildet spitze Rhomboëder, deren Endkantenwinkel ungefähr 85° beträgt, und die an den Endkanten häufig durch die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders gerade abgestumpft vorkommen 1). Die Krystalle sind farblos, sehr durchsichtig, glänzend, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von der Härte des Rohrzuekers, so dass sie sich in Pulver zerreiben lassen: sie besitzen einen eigenthümlichen ammoniakalischen terpenthinähnlichen Geruch; sie sind flüchtig, leicht entzündlich: sie schmelzen bei 70° bis 80° und destilliren bei 100° unverändert: ihr Dampf röthet Curcuma, und ihre Auflösung in Wasser reagirt alkalisch; durch Säuren, selbst durch Essigsäure werden sie zerlegt, es entsteht ein Ammoniaksalz unter Freiwerden von Aldehyd: sie lösen sich in jeder Menge in Wasser, etwas weniger in Alkohol auf, und sind in Aether schwerlöslich. An der Luft, besonders im Lichte, werden die Krystalle gelb und nehmen einen Geruch nach verbrannten Thierstoffen an. Wird die gelb gewordene Verbindung im Wasserbade destillirt, so geht blendendweißes Aldebydammoniak über, und es bleibt ein brauner, in Wasser löslicher Rückstand, worin essigsaures Ammoniak und ein anderes Ammoniaksalz enthalten ist.

Besonders schöne und große Krystalle von Aldehydammoniak erhält man, wenn ihre concentrirte Auflösung in Alkohol mit Aether vermischt und rubig stehen gelassen wird; auch wenn man diese Verbindung in Acetal oder Essigäther in der Wärme auflöst und langsam erkalten läßt.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Aldehydammoniak ähnlich wie der Aldehyd. Mit Wasser und Silberoxyd erwärmt entwickelt sich Aldehyd, was sich entzünden lässt, und Ammoniak, das man an seinen Reactionen leicht erkennt; ein Theil des Silberoxyds wird unter den früher beschriebenen Erscheinungen reducirt,

Hr. Prof. Gust. Rose, welcher die Güte hatte, sich der Bestimmung der Krystalle zu unterziehen, konnte sie nicht genauer geben, weil die übersandten Krystalle durch Verdunstung ihren Glanz verloren und die Flächen sich abgerundet hatten.

und die Flüssigkeit enthält, nach Beendigung aller Reaction, neben freiem Ammoniak ein Silbersalz, vollkommen identisch mit dem früher erwähnten. Setzt man Baryt zu und erwärmt die Flüssigkeit, so wird das niedergefallene Silberoxyd gänzlich reducirt, und nach Entfernung des Ammoniaks durch Verdampfen und des überschüssigen Baryts durch Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Kohlensäure, hat man in der Auflösung reinen essigsauren Baryt.

Die Analyse des Aldehydammoniaks gab folgende Resultate:

- 0,400 Aldehydammoniak lieferten 0,413 Wasser und 0,567 Kohlensäure.
- II. 0,600 Aldehydammoniak lieferten 0,618 Wasser und 0,856 Kohlensäure.
- III. 0,500 Aldehydammoniak lieferten 0,515 Wasser und 0,716 Kohlensäure.

0,1425 bei 17°,8 und 27" 9",5 gaben 136 C.C. Gas. Diese Analysen geben in 100 Theilen:

-	ī.	• II.	111.
Kohlenstoff	39,8173	39,8465	39,6 <sup>:</sup> 79
Wasserstoff	11,4722	11,4444	<b>Į1,44</b> 4
Stickstoff	23,0081	23,0141	22,970
Sauerstoff	25,7924	25,6950	25,907

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

-				in 100.
4	Atome	Kohlenstoff	305,750	39,7004
14	-	Wasserstoff	<b>87,357</b>	11,3428
2	-	Stickstoff	177,036	22,9874
2	-	Sauerstoff	200,000	25,9694
				•

1 At. Aldebydammoniak 770,143

oder:

in 100

1 At. Aldebyd 2 - Ammoniak		555,666 214,474	
1 At. Aldebydam	monia <b>k</b>	770,140.	•

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Aldehydammoniak mit einer gleichfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein blendendweißer, sehr feinkörniger Niederschlag welcher leichtlöslich in Wasser, aber schwerlöslich in Alkohol ist, und den man mithin durch Waschen mit Weingeist rein erhalten kann.

Wenn man die Auflösung des wohlausgewaschenen Niederschlags schwach erwärmt, so erfolgt, unter Freiwerden von Aldehyd, Reduction von einem Theil des Silberoxyds; erhitzt man die Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, vermischt man sie mit Kalk, so entwickelt sich Ammoniak. Der Niederschlag enthält demnach Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd.

0,367	Tb.	hinterließen	0,153	metallisches	Silber
0,301	•	-	0,126	-	-
0,231	4	-	0,097	-	•
100		-4	11,77	-	<b>-</b> '

- 0,4068' der Silberverbindung lieferten 0,156 Wasser und 0,281 K\u00f6hlens\u00e4ure.
- II. 0,348 der Silberverbindung lieferten 0,127 Wasser und 0,239 Kohlensäure.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Koblenstoff	19,098	18,990
Stickstoff		
Wasserstoff	4,260	<b>`4,155</b>
Silber	41,777	41,777
Sauerstoff.	•	•

Ich

Ich habe vergebens versucht nach irgend einer der bekannten Methoden den Stickstoff dieser Verbindung zu bestimmen; die Bildung von Stickstoffoxydgas konnte nie vermieden werden.

Aus dem Silbergehalt berechnet, ergiebt sich als Atomgewicht dieser Verbindung die Zahl 6468,..., und aus den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen geht hervor, dass

16 At. Kohlenstoff und 44 At. Wasserstoff auf

2 At. Silberoxyd darin enthalten sind. Der Kohlenstoffgehalt entspricht 4 At. Aldehyd.

Ueber, die Producte, welche die Bildung des Aldehyds bei seiner Darstellung aus Aether begleiten.

Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, dass Aetherdämpse, durch eine rothglühende Glasröhre geleitet, vollständig, ohne Absatz von Kohle, in Aldehyd, in Wasser und in ein brennbares Gas zerlegt werden. Ich habe dieses Gas einigen Versuchen unterworfen, in der Absicht, um über diese Zersetzung Ausschlus zu erhalten.

Das Gas brennt angezündet mit leuchtender Flamme, es ist von Aetherdampf begleitet, von dem es leicht befreit werden kann, wenn man es durch concentrirte Schwefelsäure streichen läßt.

Die Schwefelsäure absorbirt den Aetherdampf vollkommen, man kann sich ihrer in allen Fällen mit Zuversicht bedienen, wo es sich darum handelt, Aetherdampf von einem Gase zu trennen, was von der Säure keine Aenderung erleidet; man kann sich von der Regierde, mit welcher der Aetherdampf absorbirt wird, leicht durch folgenden Versuch überzeugen: Bringt man nämlich einige Tropfen Aether in die Leere eines Barometers, so fällt, indem er verdampft, je nach der Temperatur der Umgebung, das Quecksilber um 15 bis 16 Zoll Posséndorff's Annal, Bd. XXXVI.

Digitized by Google

herab. Wird nun jetzt in diesen lediglich mit: Aetherdampf angefüllten Raum etwas concentrirte Schwefelsäure gebracht, so nimmt das Quecksilber augenblicklich seinen früheren Standpunkt wieder ein.

Da das brennbare Gas, außer Wasserstoff und Koldenstoff keinen anderen Bestandtheil enthalten konnte, so war die Analyse desselben sehr leicht. Von Wasser und Aetherdampf auf die angegebene Weise befreit, liefs man es über glühendes Kupferoxyd streichen und sammelte die Producte wie gewöhnlich.

Man erhielt auf 0,905 Grm. Kohlensäure 0,489 Wasser oder auf 0,250 Kohlenstoff 0,05433 Wasserstoff, entsprechend in 100 Theilen:

82,3 Kohlenstoff
17,6 Wasserstoff
100.

Wird dieses Gas mit Chlor zusammengebracht, so erleidet es im Dunkeln nach einigen Stunden eine Verdichtung, im Sonnenlicht entsteht augenblicklich eine Explosion.

Das Verbalten zu dem Chlor war nicht geeignet, Aufschlus über die Frage zu geben, ob dieses Gas eine eigenthümliche Kohlenwasserstoffverbindung oder ein Gemenge von ölbildendem Gas mit Grubengas ist, aber sein Verhalten zu Antimonsuperchlorid entschied sehr bald zu Gunsten der letzteren Meinung.

Das Antimonsuperchlorid 1) ist ein vortreffliches Mit-

1) Das Antimonsuperchlorid erhält man bekanntlich, wenn man Antimon in trocknem Chlorgas verbrennt. Bequemer kann man es in jeder beliebigen Menge erhalten, wenn man durch gewöhnliche Spiefsglanzbutter, die man bis zum Schmelzen vorher gelinde erwärmt hat, Chlorgas streichen lässt; es wird in außertel, um ölhildendes. Gas vollständig von anderen Gasarten zu trennen, welche davon keine Veränderung erleiden; man kann es als flüssiges Chlor betrachten, was bei weitem leichter und bequemer zu handhaben und energischer in seinen Wirkungen ist als das gasförmige.

Das oben erwähnte Kohlenwasserstoffgas ließ man zuerst durch einen Kaliapparat, der mit Kalilauge, sodann durch einen zweiten größeren, der mit concentrirter Schwefelsäure, und zuletzt durch einen dritten streichen, der mit Antimonsuperchlorid angefüllt war. In dem letzteren wurden 3 von seinem Volumen augenblicklich absorbirt (nämlich von 4 Gasblasen 3). Nachdem dieser Versuch zwei. Stunden lang fortgesetzt worden war, destillirte man von dem Antimonsuperchlorid eine gewisse Portion ab, und man erhielt beim Vermischen desselben mit Wasser eine reichliche Portion Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases). Das von dem Antimonsuperchlorid nicht absorbirte Gas verhielt sich völlig wie Grubengas.

Bei der Zersetzung der Aetherdämpfe durch eine nicht sehr hohe Temperatur erhält man mithin:

Es versteht sich von selbst, das bei böheren Temperaturen die Menge des Grubengases wächst, indem das ölbildende Gas; in diesem Fall unter Absatz von Kohle zerlegt wird.

Ich darf bei dieser Gelegenheit die Meinung einiger

ordentlich großer Menge aufgenommen. Die Spieseglanzbutter wird immer flüssiger, zuletzt muß man äußere Abkühlung anwenden.

Chemiker nicht unberührt lassen, welche eine Zersetzharkeit des ölbildenden Gases durch Schwefelsaure voraussetzen: ich habe in einer früheren Arbeit zu beweisen gesucht, dass das ölbildende Gas mit Schwefelsäure keine besondere Art von Verbindung einzugehen vermag, dass es sich gegen diese Flüssigkeit ähnlich wie andere Gasarten verhält, und um mir ein zu diesen Versuchen geeignetes Gas zu verschaffen, habe ich es vor seiner Anwendung durch concentrirte Schwefelsäure streichen lassen, hauptsächlich um es von dem begleitenden Aetherdampf zu befreien. Man hat mir eingeworfen, dass es noch in Frage stehe, ob das ölbildende Gas in diesem Versuch durch die Schwefelsäure nicht eine Veränderung erlitten habe. Wenn man sich nun erinnert, dass das ölbildende Gas im Moment seines Freiwerdens mit einem sehr großen Ueberschuss von Schweselsäure, und zwar bei einer ziemlich hohen Temperatur, in Berührung kommt, so wird man eine Zersetzung des Gases durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrscheinlich finden. Ich habe Hrn. Regnault bei seinen Versuchen über das Oel des ölbildenden Gases veranlafst, das ölbildende Gas zu analysiren, nachdem es durch Kalilauge und durch einen mit concentrirter Schwefelsaure angefüllten Apparat geleitet worden war. Durch glübendes Kupferoxyd verbrannt, erbielt er Wasser und Kohlensäure, genau in dem Verhältnis der bekannten Zusammensetzung dieses Gases.

Die Bildung des Oels in dem oben beschriebenen Versuch mit Antimonchlorid ist ein anderer directer Beweis, dass ölbildende Gas weder mit Schweselsäure eine Verbindung eingeht, noch davon im Geringsten verändert wird. Ueber die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure und Hyperoxyden auf Alkohol.

Wenn man Braunstein und Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol destillirt, so ist Aldehyd dasjenige Product, welches zuerst und in größter Menge gebildet wird. Gleich von Anfang an bemerkt man eine schwache Entwicklung von Kohlensäure, die Flüssigkeit, welche übergeht, ist vollständig damit gesättigt. In dem Verlauf der Destillation bemerkt man aber neben dem erstickenden Geruch des Aldehyds einen sehr angenehmen nach Essigäther, und Arrak, und wenn man bei diesem Zeitpunkt das Destillat mit Wasser mischt, so wird eine ätheratige Flüssigkeit abgeschieden, die sich auf der Oberstäche der Flüssigkeit sammelt. Zu Ende der Destillation reagirt das Uebergehende sauer.

Man kann die ätherartige Flüssigkeit leicht und in Menge erbalten, wenn man bei den Rectificationen des Destillats über Chlorcalcium das zuletzt Uebergehende für sich sammelt, und durch Schütteln mit Wasser von dem beigemischten Weingeist zu befreien sucht. Digerüt man die Flüssigkeit nun einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium, und rectificirt mit der Vorsicht, das zuerst übergehende Aldehydhaltige besonders aufzufangen, so hat man sie ziemlich rein.

Sie besitzt einen angenehmen, dem Essig- und Ameisenäther ähnlichen Geruch; ihr Siedpunkt ist anfänglich 65°, er steigt zuletzt bis auf 70°.

Durch die Verbrennung derselben mit Kupferoxyd wurde I. von 0,354 Grm. erhalten 0,354 Wasser und 0.743 Kohlensäure.

Eine andere Portion wurde, um sie von beigemischtem Aldehyd zu befreien, mit Ammoniakgas gesättigt, so dann mit Wasser so lange geschüttelt, bis keine Reaction auf Curcumapapier mehr bemerkbar war, und über Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Von diesem II. lie-

ferten 0,608 Grm. 1,232 Kohlensäure und 0,547 Wasser. In 100 hat man erhalten:

, ,	von I.	von II.
Kohlenstoff	55,227	55,87
Wasserstoff	10,573	10,00
Sauerstoff	34,200	34,13.

Diese Analysen stimmen bis auf 1 Procent in dem Wassergehalt mit der Zusammensetzung des Essigäthers überein.

Ich habe diesen Aether einige Tage lang mit Kahlauge digerirt, wodurch er bis auf wenige Tropfen verschwand, die ganz den Geruch des gewöhnlichen Schwefeläthers besaßen; von diesem rührt wahrscheinlich der Ueberschuß in dem Wasserstoffgehalte der angegebenen Analysen her. Die Kalilauge hatte sich in diesem Versuch durchaus nicht braun gefärbt, was beweist, daß kein Acetal vorhanden war. Das Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur Trockne abgedampst und der Rückstand mit Weingeist von SO Procausgezogen. Der Weingeist löste eine beträchtliche Menge eines leicht zersließlichen Salzes auf, welches in allen seinen Reactionen sich als ein Gemenge von essigsäurem und ameisensaurem Kali zu erkennen gab.

Wurde die Auflösung davon mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vermischt, so erstartte sie sogleich zu einer krystallinischen glimmerartigen Masse, welche bei dem Erhitzen unter Aufbrausen schwarz wurde, eine gewisse Portion Metall fallen hiefs, und, davon abfiltrirt, beim Erkalten eine reichliche Menge Krystaffe von essigsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul gab.

Zu Ende der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure geht eine schwach saure Flüssigkeit über, sie ist von C. und L. Gmelin untersucht worden, beide fanden, dass es ein Gemenge ist von Ameisensäure mit Essigsäure; ich habe bei Behandlung der-

selben mit Bleioxyd eine Flüssigkeit erhalten, welche stark basisch reagirte, ohne Zweifel von basisch essigsaurem Bleioxyd, was sich gebildet hatte; nach Sättigung derselben mit Kohlensäure und Abdampfen hildeten sich die leicht erkennbaren glänzenden Nadeln des ameisensauren Bleioxyds; und durch Behandlung der Mutterlauge mit Alkohol konnte essigsaures Bleioxyd davon getrennt werden.

Der Unterschied in den Beobachtungen Döbereiner's und der genannten Chemiker liegt darin, dass ersterer zu seinen Versuchen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sich der zuerst übergehenden geistigen, stark aldehydhaltigen Flüssigkeit bediente, die übrigens nicht sauer reagirt. Die Menge von Ameisensäure und Essigsäure, die bei diesem Versahren gebildet werden, beträgt noch nicht  $\frac{1}{180}$  des angewandten Weingeistes; eine bei weitem größere Portion dieser Säuren ist als Essigäther, der die größte Menge ausmacht, und als Ameisenäther dem Destillate beigemischt.

Die Producte der Oxydation des Alkohols durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure sind demnach:

Kohlensäure Ameisensäure Ameisenäther Essigsäure Essigsäther Aldehyd Spuren von Aether.

Ich bemerke ausdrücklich, dass das Acetal unter den Producten der Oxydation des Weingeistes durch Braunstein und Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden konnte; alle Beobachtungen schienen zu beweisen, dass es hierbei nicht gebildet wird.

Das Verhalten der Salpetersäure gegen Weingeist kann von dem des Braunsteins und der Schwefelsäure nicht verschieden seyn, abgesehen von den Producten, welche durch die Verbindung der salpetrigen Säure mit Aether oder durch die totale Zersetzung dieser Säure gehildet werden. Essigsäure ist eins dieser constanten Zersetzungsproducte, und neben Kohlensäure tritt hierbei stets' die andere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, die Kleesäure, auf; Ameisensäure hat man darunter noch nicht bemerkt, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, dass sie hierbei ebenfalls gebildet wird. Man weis, das durch Destillation von Stärke mit verdünnter Salpetersäure eine reichliche Menge Ameisensäure erzeugt wird.

Andere organische Verbindungen werden sich gegen oxydirende Substanzen äbnlich verhalten, immer wird sich die erste Wirkung auf das oxydabelste Element, auf den Wasserstoff, erstrecken, und man kann einer ganzen Reihe von interessanten neuen Verbindungen entgegensehen; Essiggeist und Holzgeist geben, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, eine ähnliche Reihe von Producten wie der Weingeist, aber ihre nähere Untersuchung muß Andern überlassen bleiben.

Ueber die Producte der Oxydation des VVeingeistes bei Mitwirkung von Platinschwarz.

Wenn man unter einer hohen, ohen mit einer kleinen Oeffnung versehenen Glasglocke, über einer Schale mit Weingeist mehrere Uhrgläser von angefeuchtetem Platinschwarz vertheilt, so ist nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Weingeist sauer geworden; neben Essigsäure haben sich hierbei noch einige andere Producte gebildet, von denen Acetal und Aldehyd die bekanntesten sind.

Wird die Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt der Destillation unterworfen und das Destillat mit Chlorcalcium gesättigt, so scheidet sich eine leichte ätherartige Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von drei Substanzen ist, nämlich von Essigäther, von Acetal und von Aldehyd.

Unterwirft man sie der Destillation, so fängt sie bei

54° an zu sieden, und gegen Ende derselben steigt der Siedpunkt bis auf 94°.

Destillirt man die Hälfte ab, so giebt das zuerst Uebergehende mit Ammoniakgas eine reichliche Menge Krystalle von Aldehydammoniak, während sich in dem zuletzt Uebergehenden, beim Sättigen mit demselben Gas, keine Spur dieser Verbindung zeigt. Daraus ergiebt sich denn offenbar, dass man es hier nicht mit einer bestimmten chemischen Verbindung, sondern mit einem blossen Gemenge von ungleich flüchtigen Substanzen zu thun hat. Die Abscheidung des Aldehyds ist sehr leicht, aber die vollkommene Trennung des Essigäthers von dem Acetal ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Von dem Vorhandenseyn des Essigäthers kann man sich leicht durch die Bildung von essigsaurem Alkali überzeugen, wenn man die minder flüchtige, von Aldehyd befreite Flüssigkeit mit wässrigem Ammoniak einige Tage in Berührung läst. Kali kann man bei diesem Versuch nicht anwenden, weil durch seine Einwirkung auf das beigemischte Acetal andere Zersetzungsproducte entstehen, namentlich wird, bei Zutritt der Luft, Aldehydharz gebildet.

Digerirt man die ätherartige Flüssigkeit mit Chlorcalcium, so sieht man, nach Entfernung von allem Weingeist und Wasser, einen weißen pulverigen Niederschlag entstehen, der ohne Zweisel nichts anderes als die Verbindung von Essigäther mit Chlorcalcium ist, die ich früher beschrieben habe.

Durch' Mittheilung einer beträchtlichen Quantität der rohen ätherartigen Flüssigkeit hat mich Hr. Döber einer in den Stand gesetzt, die Analyse des Acetals zu wiederholen. Es wurde dazu stets die Flüssigkeit angewendet, welche bei den zahlreichen Rectificationen über Chlorcalcium im Wasserbade bei 94° bis 95° überging. Das Acetal der zweiten Analyse war durch Sättigen mit

Ammoniakgas und Waschen mit Wasser von Aldehyd befreit worden.

I. 0,468 lieferten 0,459 Wasser und 0,983 Kohlensäure II. 0,4686 - 0,493 - - 1,012 -

Diese Analysen geben für 100 Th. Acetal:

•	ī.	II.
Kohlenstoff	58,067	59,588
Wasserstoff ·	10,890	11,664
Sauerstoff	31,043	28,748.

Das Mittel meiner früheren Analysen stimmt mit diesen Resultaten vollkommen überein. Ich habe damals die Formel C<sub>8</sub> H<sub>18</sub> O<sub>8</sub> als den Ausdruck der theoretischen Zusammensetzung daraus entwickelt, sie giebt für 100 Th.:

Kohlenstoff 59,72 Wasserstoff 10,97 Sauerstoff 29,31.

Man kann darnach das Acetal als eine Verbindung von 1 At. Aether mit 1 At. Aldehyd, oder als eine Verbindung von 2 At. Aldehyd mit 1 At. Wasser betrachten. Man erhält nämlich:

1 At. Aether = 4C+10H+O 1 - Aldehyd = 4C+8H+2O 1 At. Acetal = 8C+18H+3O

oder:

2 At. Aldehyd = 8C+16H+2O1 - Wasser = 2H+O= 8C+18H+3O

Bei einigen Rectificationen des Acetals über Chlorcalcium wurde, nachdem im Wasserbade nichts mehr überging, durch Anwendung von freiem Feuer noch eine sehr geringe Quantität Flüssigkeit erhalten, die man ebenfalls der Analyse unterwark. Man erhielt von

I. 0,3305 Grm. 0,348 Wasser und 0,723 Kohlensäure
II. 0,4548 - 0,480 - - 0,995 -

### Für 100 Theile: And the store of the state of the

	I.	п. "
Kohlenstoff	60,489	60,4939
Wasserstoff	11,699	11,7265
Sauerstoff	27,811	27,7794.

Auch auf diese Analysen lässt sich keine Formel mit größerer Wahrscheinlichkeit anwenden, als wie die oben angegebene.

Bei der Oxydation des Alkohols bei Mitwirkung von Platinschwarz entsteht demnach keine Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, keine Kohlensäure und keine Ameisensäure, sondern:

Acetal
Aldebyd
Essignaure
Essignaure

### Aldebydhars.

Ueber dieses Zersetzungsproduct des Aldehyds habe ich eine Menge Versuche angestellt, ohne daß es mir nur entfernt gelungen wäre über die Art seiner Entstebung Aufschluß zu erhalten; ich kann mir keine andere Ursache denken, als daß diese Substanz bei allen eingeschlagenen Wegen, sie zu reinigen, sich beständig verändert, und ihr ganzes Verhalten scheint diese Meinung hinlänglich zu rechtfertigen.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass beim Erwärmen von wässrigem Aldehyd mit Kalilauge die Flüssigkeit sogleich gelblichtrüb wird, und dass sich nach einigen Augenblicken auf der Obersläche eine rothbraume weiche Materie abscheidet, die sich wie Harz in lange Fäden ziehen läst; dabei bemerkt man einen geistigen, aber sehr widrigen seisenartigen Geruch.

Diese Substanz entsteht durch die Einwirkung von Kali auf Alkohol, vorzüglich schnell bei Gegenwart von Luft, die rothbraune Farbe der Tinct. Kaline rührt davon her; sie entsteht ebenfalls, und schon in wenigen Minuten, wenn man eine Auflösung von Kali in Alkohol mit Acetal mischt und der Luft aussetzt, und dies ist ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmittel des Acetals von Essigäther oder anderen ätherartigen Flüssigkeiten, mit denen es sonst große Aehnlichkeit besitzt. Alle Flüssigheiten, worin Aldehyd enthalten ist, Salpeteräther, schwerer Salzäther etc., werden beim Erhitzen mit Kalidunkelbraun, und lässen beim Verdünnen mit Wasser oder durch Zusatz von Säuren Aldehydharz in braunen Flocken fallen.

Wenn man das Destillat von Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure mit Kali nach und nach bis zum Sieden erhitzt und mit Wasser vermischt, so schlägt sich eine Menge Aldehydharz nieder, welches, mit Wasser gekocht, zusammenbackt, dunkelbraun, beinahe schwarz, beim Erkalten hart wird, und beim Reiben ein helfbraunes Pulver giebt. Dieses Pulver löst sich beim Auswaschen mit Wasser fortwährend mit dunkelbrauner Farbe auf.

Wird es anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und später bei der Siedhitze des Wassers getrocknet, so bemerkt man stets einen eigenthümlichen geistigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, dass es sich bei dieser Temperatur von selbst entzündet und wie Feuerschwamm fortglimmt.

Beim trocknen Erhitzen brennt es wie Harz, und hinterläßt eine glänzende Kohle, die sich schwer einäschern läßt. Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab in 100 Theilen:

Kohlenstoff	65,6782
Wasserstoff	7,0835
Sauerstoff	27,2382

Ich gestehe übrigens, dass diese Analyse der Mittheilung

kaum werth ist, denn ich liebe allen Grund, in diesem Harz einen Gehalt an Kali vorauszusetzen.

Wird das Aldehydharz aus seiner alkalischen wäßrigen oder weingeistigen Auflösung durch verdunte Schwefelsäure gefällt, so hat es seine Auflöslichkeit beim Auswaschen gänzlich verloren, es ist aber alsdann in Alkohol und Aether nicht mehr vollkommen löslich.

Das mit verdünnter Schweselsäure gestilte Aldehydharz wurde mit Alkohol digerirt, die dunkelbraune Auslösung unter Zusatz von Wasser bis zur Entsernung alles Weingeistes gekocht, und das anscheinend reine Harz bei 100° im lustleeren Raum getrocknet. Ber seiner Verbrennung mit Kupseroxyd wurden von 0,3265 erhalten 0,227 Wasser und 0,866 Kohlensäure; entsprechend in 100 Theilen:

 Kohlenstoff
 73,3405

 Wasserstoff
 7,7590

 Sauerstoff
 18,9005.

Das Kali, was zur Bildung des Harzes gedient hat, ist zum Theil an eine sehr geringe Menge einer organischen Säure gebunden, deren Salze mit alkalischen Basen beim Abdampfen braun werden, und welche die Eigenschaft besitzen, Quecksilber- und Silbersalze beim Erwärmen ohne Aufbrausen zu reduciren.

#### Aldehydsäure.

In seinen Versuchen über die Lampe ohne Flamme hat H. Davy bei der Anwendung von Weingeist und Aether die Bildung einer stechendsauren, die Augen empfindlich schmerzenden Substanz bemerkt, über welche Faraday einige Versuche angestellt hat, aus denen die Existenz einer eigenthümlichen Säure erschlossen werden konnte. Daniell und Phillips haben sich später mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigt.

Ich will die Eigenthümlichkeiten dieser Säure, so weit

wie diese Reobachter kennen gelehrt haben, mit einigen Worten näher berühren.

Die Anther- oder Lampenaäure, so wie sie Daniell durch Condensetion des Products erhielt, was, sich durch Candensetion der Aetherdampse in der Glüblampe, hildet, ist farhlpse ihr Geruch ist stechend, ihre Dämpse greisen die Respirationsorgane an; Wenn man sie in einem Destilletionsapparat erhitzt, so geht eine nichtsaure, brennhare und erstickend riechende Flüssigheit über, von welcher D. hemerkt, dass es kein Aether gewesen ist, wahrscheinlich, weil sie sich mit Wasser mischen ließe. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Substanz nichte anderen war als Aldebyd.

Quecksilberoxyd, und auf die Salze dieser beiden Metalloxyde unterscheidet sie von jeder andern Säure.

Mit salpetersaurem Silberoxyd gamischt entsteht eine Trübung, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bläulich und die Glasröhre mit metallischem Silber tiberzogen; auf dieselbe Weise verhält sich diese Säure gegen eine Gold- und Platinauflösung, wobei die Glasröhren mit einer spiegelnden Haut von, Gold oder Platin überzogen werden.

Silberoxyd löst sich in Lampensäure auf, die Auflösung wird beim Erhitzen unter Reduction des Silbers zersetzt.

Salpetersaures Quecksilber mit Lampensäure erwärmt, wird sogleich zerlegt; es entsteht ein Metallregen und es sammeln sich schnell glänzende Quecksilberkugeln.

Rothes Quecksilberoxyd wird von der Lampensäure aufgelöst und beim Erwärmen in ein weißes krystallinischglimmerartiges Salz unter Abscheidung von Metall verwandelt. , Das weiße Salz ist essigsaures Quecksilberoxydul.

Die Säure giebt mit Baryt neutralisirt ein Salz, wel-

ches beim Abdampfen sich färbt; wird die Säure aus diesem Salz mit Schwefelsäure wieder abgeschieden, so findet man ihre reducirenden Eigenschaften unverändert. Das Barytsalz ist schwierig zu krystallisiren und in feuchter Luft zerslieselich; es verhält sich in seinen Eigenschaften gegen Silber- und Quecksilbersalze wie die reine Säure.

Beim Erhitzen von lampensaurem Kupferoxyd schlägt sich Metall nieder.

Die Säure wird durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Daniell erklärt die Lampensäure für Essigsäure, verbunden mit einer fremden, mächtig desoxydirenden Materie.

Aus der Analyse des Baryt- und Natronsalzes ergab sich als Atomgewicht derselben die Zahl 640 und 624,7.

Aus diesen Versuchen erhellt:

- dass die Lampensäure Quecksilber- und Silbersalze ohne Aufbrausen reducirt;
- 2) dass sie hierbei in Essigsaure verwandelt wird;
- das ihr Atomgewicht das nämliche wie das der Essigeäure oder sehr nahe dasselbe ist.

Ich glaube nun mit einer der Gewissheit sehr nahenz Wahrscheinlichkeit schließen zu können, dass die sogenannte Lampensäure mit der Säure identisch ist, welche durch die Einwirkung von Aldehyd auf Silberoxyd gebildet wird.

Ich habe erwähnt, dass beim Erwärmen von Silberoxyd mit wässrigem Aldehyd unter Reduction von Silberoxyd ein auslösliches Silbersalz entsteht, welches kein essigsaures Silberoxyd ist und ohne Abscheidung von Metall nicht abgedampst werden kann; ich habe ferner erwähnt, dass dieses Silbersalz mit Barytwasser vermischt unter Abscheidung von Silberoxyd zerlegt wird, und dass reiner essigsaurer Baryt und sonst kein anderes Product

gebildet wird, wenn man das niedergeschlagene Silberoxyd mit dem entstandenen Barytsalz erwärmt. Das Silberoxyd wird hierbei vollständig reducirt.

Der weiße Niederschlag, den man durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von Aldehydammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält, und welcher neutrales salpetersaures Ammoniak, Aldehyd und 2 Atome Silberoxyd enthält, wird beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die Auflösung reagirt nicht sauer, sie enthält salpetersaures Ammoniak und das nämliche Silbersalz, was beim Erwärmen von Silberoxyd mit Aldehyd gebildet wird. Ich habe die Menge von Sauerstoff aus der Quantität von reducirtem Metall zu bestimmen gesucht, welche hierbei von einer gewissen Portion Aldehyd aufgenommen wird.

0,434 dieses Silberniederschlags mit Wasser erwärmt, gaben 0,093 metallisches Silber.

Die nämliche Portion dieses Niederschlags enthält aber 0,182 metallisches Silber, und es ergiebt sich daraus, dass die Hälste des Silberoxyds reducirt oder dass 1 At. Sauerstoff ausgenommen worden ist.

Aus diesen Thatsachen kann man den Schluss ziehen, dass der Aldehyd bei seiner Einwirkung auf Silberoxyd 1 At. Sauerstoff ausnimmt, und dass das neu entstandene Silbersalz nach der Formel

C4H8O8+AgO

zusammengesetzt ist. Die Säure in diesem Salze würde von der Essigsäure um 2 Atome Wasserstoff verschieden seyn, und ihr Atomgewicht würde mit dem der Lampensäure nahe zusammenfallen. Das der Essigsäure ist 643,194, das der neuen Säure, die ich anstatt Lampensäure Aldehydsäure nennen will, weil sie aus Aldehyd durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff entsteht, würde 655,673 seyn.

Es ist allerdings möglich, aber sehr wenig wahrscheinlich, dass der Sauerstoff des Silberoxyds, den der Aldehyd ausnimmt, sich auf 2 At. Wasserstoff des Aldehyds wirft

Digitized by Google

wirst und diesen in Wasser verwandelt, und dass die neue Säure, wenn man sie sich wasserfrei denkt, nach der Formel

C, H, O,

zusammengesetzt ist. Darnach wäre sie Aldehyd (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) minus 2 Wasserstoff, oder Essigsäure (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) minus 1 Atom Sauerstoff, eine wirkliche essigte Säure. Für so merkwürdig ich nun auch die Existenz einer essigten Säure halten würde, so wenig bin ich geneigt, sie für wahrscheinlich zu halten. Jedenfalls ist vollkommen gewiß, daß die neu entstandene Säure durch Aufnahme eines neuen Atoms Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Ihr Barytsalz

 $C_4H_8O_4+BaO+Ag$  (essignauren Baryt, Wasser und metallisches Silber).

Nach der anderen Formel würden aus

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>+BaO und O +Ag

die nämlichen Producte entstehen.

Ich habe mit den Salzen der Aldehydsäure noch einige andere, obwohl oberflächliche Yersuche angestellt; die mir über die vollkommene Aehnlichkeit mit denen der Lampensäure keinen Zweifel lassen; allein die lampensauren Salze sind selbst zu unvollkommen bekannt, als dass man einer neuen vergleichenden Untersuchung mit denselben entbehren könnte.

Wenn die Lampensäure nach der Formel C<sub>4</sub> H<sub>6</sub> O<sub>2</sub> zusammengesetzt wäre, so würde die Analyse ihrer Salze eine Zahl gegeben haben, welche der der Formel entsprechenden (543,194) einigermaßen wenigstens hätte nahe stehen müssen, selbst wenn man in der Daniell'schen Lampensäure eine große Menge Essigsäure voraussetzen will. Aber ich bin hier auf das Feld der Hypothese

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

gekommen, auf dem man sich nicht sonderlich behaglich fühlt; der Mangel an besseren und schlagenderen Thatsachen wird mich aber entschuldigen, und die geäußerten Meinungen nur als Leitfaden zu späteren Untersuchungen, gleichgültig von wem sie auch ausgeführt werden mögen, betrachten lassen.

Bei Destillation von Braunstein und Schwefelsäure mit Stärke, Zucker etc., erhält man gleichzeitig mit Ameisensäure eine äußerst stechende, die Augen schmerzende Substanz, welche nach der Sättigung der Säure mit Alkalien die Ursache zu seyn scheint, daß sich beim Abdampfen die Flüssigkeit braun färbt, und daß bei Zersetzung dieser Salze mit Schwefelsäure schweflige Säure gebildet wird. Es wäre zu untersuchen, ob diese Substanz nicht Aldehydsäure ist.

Allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 At. Wasserstoff.

Den Alkohol als das Hydrat des Aethers gedacht, würde man folgende Verbindungen entwickeln können:

C. H. - unbekannte Kohlenwasserstoffverbindung.

 $C_4H_6O + H_2O - Aldehyd (C_4H_8O_2)$ 

C4H6O2+H2O - Aldehydsäure (C4H8O3)

 $C_4H_6O_8+H_2O$  — Essigsäurehydrat ( $C_4H_8O_4$ ).

Nach dieser Voraussetzung wäre der Aldehyd das Hydrat eines unbekannten Oxyds  $C_4H_6O$ ; Aldehydsäure und Essigsäure würden höhere Oxydationsstufen dieser Verbindung seyn.

Nach der Untersuchung von Regnault (Annalen der Pharmacie, S. 28 bis 38) ist das Oel des ölbildenden Gases nach der Formel:

 $C_4H_6Cl_2+Cl_2\dot{H}_2$ 

zusammengesetzt, und dieser Körper wäre die dem Oxydhydrat (dem Aldehyd) entsprechende Chlorverbindung. Man kann ferner diesen Formeln folgende Deutung geben:

C<sub>4</sub> H<sub>8</sub> +O erste und unbekannte Oxydationsstufe des ölbildenden Gases

C. H. +20 Aldehyd

C4 H8 +3O Aldehydsäure

C. H. +40 Essigsäurehydrat.

Diesen Formeln gemäß wäre der Aldehyd ein Oxyd der Kohlenwasserstoffverbindung C<sub>4</sub> H<sub>8</sub>, welche Hr. Dumas als das Radical des Aethers und Alkohols annihmt, und

1 Vol. ölbildendes Gas würde sich mit

3 - Sauerstoffgas zu

1 Vol. Aldehyd vereinigt haben.

Man darf aber nur die Bildung des Aldehyds näher in's Auge fassen, um die Unmöglichkeit des unveränderten Vorhandenseyns von ölbildendem Gas in dem Aldehyd einzusehen.

Nach der Ansicht von Hrn. Dumas ist der Alkohol
C<sub>4</sub> H<sub>8</sub> + H<sub>4</sub> O<sub>2</sub>.

Man würde hier entweder annehmen müssen, dass der Wasserstoff, der 2 Atome Wasser hinweggenommen, d. h. oxydirt worden wäre, was eine Absurdität ist, oder dass der Alkohol sein Wasser gänzlich abgiebt, indem sein hypothetisches Radical 2 Atome Sauerstoff ausnimmt, was als gleichbedeutend angesehen werden kann. Alles dieses sind Hypothesen, denen man im gegenwärtigen Augenblick nicht das geringste Gewicht beilegen kann. Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben wird.

Die Frage, ob bei der Essigbildung die Entstehung von Aldehyd der der Essigsäure stets vorangeht, ist nicht ohne Interesse, man kann sich nicht leicht den Vorgang anders denken, obgleich die Flüchtigkeit des Aldehyds dieser Meinung entgegenzustehen scheint, aber eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und zwischen 30° bis 35° geht bekanntlich die Essigbildung am raschesten von statten; ich glaube selbst, und viele Essigfabrikanten werden der nämlichen Meinung mit mir seyn, dass in manchen Fällen lediglich Aldehyd, und keine Essigsäure gebildet wird, und diess ist sicher die Ursache der Ungewissheit, in der man sich in Beziehung auf das zu erhaltende Product bei der Anlage von neuen Essigfabriken stets befindet. Täglich hört man von Essigfabrikanten die Klage, dass in manchen Essigbildern (Essigfässern), bei Beobachtung aller kekannten Bedingungen, der Alkohol auf eine unbegreisliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Essigsäure zu geben.

Ein näheres Studium der Umstände, welche auf den Uebergang des Aldehyds in Essigsäure Einflus haben, wird sehr bald alle diese Unsicherheiten beseitigen.

# XI. Ueber Platin; von J. W. Döbereiner.

 ${f B}$ erzelius vermuthet das Daseyn einer Verbindung von Platin und Wasserstoff. Er spricht sich hierüber in der dritten Auflage seines Lehrbuchs der Chemie folgendermassen aus: "Es ist nicht ganz entschieden, ob sich das Platin mit dem Wasserstoff verbinden könne: indessen scheint es durch die Körper, die man durch folgende Processe erhält, wahrscheinlich zu werden. Man schlägt durch Ammoniak ein Gemenge von Platinchlorid und Eisenchlorid nieder, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet ihn und reducirt ihn bei anfangender Glühhitze in einem Strome von Wasserstoffgas. Das reducirte Metall wird sogleich in Chlorwasserstoffsäure geworfen; nachdem sich das Eisen beim Digeriren aufgelöst hat, bleibt ein schwarzer, nicht metallisch aussehender Körper zu-Nach dem Trocknen in Berührung mit Alkohol zück.

gebracht, wird er nicht glühend, erhitzt man ihn aber für sich, so fängt er noch weit unter dem Glühen Fener und detonirt schwach, wobei er umhergeworsen wird. In verschlossenen Gesäsen zersetzt er sich ohne Detonation.» Ferner: "Schmilzt man Platin mit Kalium zusammen und behandelt die Legirung mit Wasser, welches das Kalium oxydirt und auslöst, so scheidet sich das Platin in schwarzen Schuppen ab. Diese Substanz verhält sich analog der vorhergehenden Verbindung, und wurde von Henry Davy als ein Wasserstoff Platin betrachtet. In der That scheinen diese Körper Wasserstoff zu enthalten, und gewiss verdienen sie näher untersucht zu werden. «

Ich habe diese Untersuchung ausgeführt, und finde, das beide Körper, wovon Berzelius hier spricht, sich genau so wie das auf nassem Wege durch Alkohol, Zukker oder Ameisensäure reducirte Platin (welches von Liebig Platinschwarz, von mir Platinmohr genannt wird) verhalten, dass sie nämlich in Wasserstoffgas glühend werden und einen großen Theil desselben zu Wasser verdichten; dass sie ferner die Ameisensäure und Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiren, und dass sie endlich den Alkohol in Essigsäure verwandeln oder denselben entzünden, wenn sie in trocknem Zustande mit seinem Dampf in Berührung kommen. Alle diese Eigenschaften rühren aber, wie ich durch Versuche dargethan habe, von dem in jenem Platinpraeparate mechanisch verdichtet enthaltenen Sauerstoffgas, und von der sauerstoffgassaugenden Kraft des höchst fein zertheilten Platins her, und es kann daher keiner jener schwarzen Körper als Wasserstoffplatin betrachtet werden. Wenn das aus seiner Legirung mit Eisen abgeschiedene Platinschwarz in Berzelius's Versuchen nicht auf Alkohol wirkte, so war daran vielleicht der Umstand Schuld, dass es nach seiner Trennung vom Eisen durch Salzsäure nicht mit Kali- oder Natronwasser behandelt worden. Wie nothwendig aber diese

Behandlung sey, geht aus der von mir gemachten und vor längerer Zeit mitgetheilten Beobachtung hervor, dass eine sehr kleine Menge von Salzsäure die sauerstofsgassaugende Kraft des Platins gänzlich vernichtet oder aushebt, und dass dieselbe nur durch Kali oder Natron wieder hergestellt werden kann.

XII. Die in den Gruben des sächsischen Erzgebirges angestellten Beobachtungen über die Zunahme der Temperatur mit der Tiefe, und Notiz über die niedrige Temperatur innerhalb einer Halde; von F. Reich.

Das Interesse, welches das Phänomen der Zunahme der Temperatur in den tieferen Schichten der Erdobersläche mit Recht erregt hat, veranlasste den Hrn. Oberberghauptmann Freiherrn von Herder und das K. sächsische Oberbergamt in den Jahren 1830 bis 1832 möglichst sorgfältige Beobachtungen darüber in den ausgedehnten und ziemlich tiefen Gruben des sächsischen Erzgebirges, die in dieser Hinsicht schon früher durch von Trebra und d'Aubuisson zu gleichem Zwecke benutzt worden waren, anstellen zu lassen. Die Ergebnisse derselben sind von mir in einer besonderen Schrift (Freiberg bei Engelhardt. 1834. 8.) dem Publico mitgetheilt worden, und es soll hier nur éin kurzer Auszug davon geliefert werden. Die Art der Beobachtung bestand darin, dass an Punkten, von denen man hoffen konnte, dass sie möglichst wenig störenden Einwirkungen ausgesetzt seyen, ungefähr 40 Zoll lange Löcher in das Gestein gebohrt, und in diese Thermometer gesenkt und mit Sand umgeben wurden, deren Röhren lang genug waren, dass ihre Skale noch außerhalb zu stehen kam, so dass die Temperatur ohne Herausnahme des Instrumentes beob-

achtet werden konnte. Dieses geschah wöchentlich zwei Mal oder öfter, bei den meisten zwei und drei Jahre hindurch. Die Thermometer waren genau mit einander verglichen, und ihre Grade waren groß genug, um 0,01 oder 0,02 Centesimalgrade zu schätzen. Diese großen Grade sind deshalb von wesentlichem Nutzen, weil sie geringe Temperaturänderungen wahrzunehmen erlauben, die Veränderlichkeit der Wärme eines Punktes aber ein Anhalten bei Schätzung des Werthes eines Beobachtungspunktes giebt, weil man mit Sicherheit annehmen kann, dass wo eine bedeutende Schwankung stattfand, auch störende Einwirkungen bedeutenden Einfluss auf das Resultat hatten. Wo es thunlish war, suchte man ein Thermometer möglichst nahe unter der Obersläche anzubringen, um durch dasselbe die Temperatur der letzteen kennen zu lernen; außerdem aber wurden in jeder Grube noch ein bis vier Thermometer in verschiedener Tiefe aufgestellt, und nur die Resultate derselben Grube mit einander verglichen. Auf diese Weise hat man 45 Thermometer in 14 Gruben der verschiedenen Bergamtsreviere vertheilt. Zuvörderst ist die Oberslächentemperatur aus den gegebenen Beobachtungen ermittelt, und damit sind auch Beobachtungen der Lufttemperatur zusammengestellt. Es ergiebt sich, dass die Obersläche nahe 1º C. wärmer ist, als die Luft, dass jene bei 193,4 Meter, diese bei 174,2 Meter Erhebung um 1º C. sinkt. und, auf die Obersläche des Meeres reducirt, im sächsischen Erzgebirge zwischen dem 51sten und 52sten Grad N.Br. die Oberstächentemperatur 10°,22 C., die mittlere Lusttemperatur aber 9°,27 C. betrage. — Um die Zunahme der Wärme mit der Tiese zu finden, ist den einzelnen Beobachtungspunkten ein verschiedener Werth beigelegt, und mittelst desselben ein wahrscheinlichstes Mittel gezogen worden. Der Werth von zwei verglichenen Punkten ist abhängig gemacht von der Dauer der Beobachtung, von der Höhendifferenz und von der Größe der

Oscillationen, welche das Thermometer zeigte. Das Hauptresultat ist eine Zunahme von 1º C. bei 41,84 Meter Da die einzelnen Beobachtungen sehr stark von einander abweichen, was schwerlich von einer wirklich sehr verschiedenen Wärmezunahme an den verschiedenen Punkten, sondern von störenden Einflüssen verursacht sevn dürfte, so war zu überlegen, ob man eine zu große oder zu kleine Wärmezunahme gefunden habe. So lange überhaupt das Phänomen einer größeren Wärme des Erdinnern bestritten wurde, bemühten sich seine Vertheidiger hauptsächlich darzuthun, dass die erwärmenden Einwirkungen in den Gruben, als die Gegenwart der Arbeiter mit ihren Lichtern, das Sprengen mit Pulver, die Compression der herabdringenden Lust, nicht ausreichten, die höhere Temperatur zu erklären, - wobei jedoch ihr Einsluss nicht geläugnet werden konnte, so dass es das Ansehen gewann, und auch häufig angenommen wurde, dass die Temperaturzunahme wenigstens geringer sey, als man sie in den Gruben findet. Weit weniger sind jedoch die erkältenden Einwirkungen besprochen worden, obwohl sie äusserst wirksam sind; sie bestehen in dem Eindringen einer Luft, deren mittlere Temperatur weit niedriger als die der Grube ist; in dem Herabdringen von Wasser, das auch kälter ist, weil es von der Oberfläche kommt, und in der Verdampfung des Wassers in den stets feuchten Räumen der Grube. - Es ist völlig unthunlich zu berechnen, oder auch nur ungefähr zu überschlagen, wie groß die Erwärmung oder Erkältung eines Punktes in der Grube aus diesen Ursachen sey, es läst sich jedoch zuweilen ermitteln, ob das Gestein zu warm oder zu kalt gefunden wurde, wenn man neben dem in das Gestein eingesenkten Thermometer ein anderes in der Luft beobachtet; wirkt letztere nämlich nicht störend, so müssen beide Instrumente denselben Grad angeben; die Luft hat dagegen erwärmt, wenn sie wärmer, und erkältet, wenn sie kälter ist als das Gestein. Auch wenn ein Beobachtungspunkt ersäuft, kann man daraus, ob man seine Temperatur nach dem Gewältigen höher oder tieser findet als vorher, beurtheilen, ob er eine zu kleine oder zu große Wärmezunahme giebt. Beide Mittel sind einige Male angewendet worden, und es ergiebt sich, dass die Temperatur häufiger zu niedrig als zu hoch gefunden wurde, dass also obiges Hauptresultat zu gering sey, und eine schnellere Warmezunahme stattfindet. scheint sich aus den besten fremden Beobachtungen ableiten zu lassen. Endlich wird diese Folgerung durch eine unter besonders günstigen Umständen gemachte Beobachtung bestätigt, die auf Himmelfahrt angestellt werden konnte, nach welcher die Zunahme 1° C. bei 33,4 Meter beträgt, die ich jedoch nicht näher beschreibe, da sie bereits von Bischoff in diesen Annalen (Bd. XXXV S. 214) hervorgehoben worden ist.

Angehängt wurden eine Uebersicht der Literatur über den fraglichen Gegenstand, und zwei Beilagen, von denen die eine die Verhältnisse einer in 160 Meter Tiefe angefahrenen starken und 25°,9 C. warmen Quelle, die zweite das perennirende Eis bespricht, welches sich im Innern des Sauberges bei Ehrenfriedersdorf in beträchtlicher Menge vorfindet. Hinsichtlich des letzteren Gegenstandes war ich zu dem Resultate gelangt, dass wenn Räume unterhalb der Erdobersläche eine niedrigere Temperatur als die der Obersläche haben sollen, diess entweder dadurch möglich wird, dass sie das Eindringen der kalten Winterluft, nicht aber der warmen Sommerluft vermöge ihrer Lage und Form gestatten, oder dådurch, dass sie Sommer und Winter zwar die Lust hindurchziehen lassen, dabei aber zur Verdampfung von beträchtlichen Wassermengen Anlass geben. Im letzteren Falle wirkt gewöhnlich die erstere Ursache in sofern mit ein, als der Luftzug im Winter weit heftiger zu seyn pflegt als im Sommer. So verhält es sich in den Gruben des Sauberges, und so muss es sich in jeder etwas

großen Aufhäufung lockerer Gesteinstücke, also auch in jeder Halde verhalten. Um daher die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, wurde, wie S. 197 der genannten Schrift angegeben ist, ein Stollen 5 Lachter weit in die große Churprinzen-Halde getrieben, das Mundloch durch eine Thür verschlossen, und vor Ort zwei Thermometer aufgehängt, das untere 12 Zoll und das obere 87 Zoll über der Sohle. Seit dem Juni 1834 ist der Stand beider wöchentlich mehrmals durch den Obersteiger Kind abgelesen, und es sind folgende monatliche Mittel erhalten worden:

Monat.	Unteres Thermomet.	Obores Thermometer.	Mittlere Luft- temperatur in Freiberg.
1834. Juli August September October November December	+7,82	+10,40	+21,06
	+9,16	+11,82	+18,76
	+7,98	+ 9,56	+15,11
	+4,75	+ 5,23	+ 8,08
	+1,84	+ 2,60	+ 3,09
	+0,27	+ 0,45	+ 0,19
1833. Januar	-0,71	- 0,30	- 0,50
Februar	-0,62	- 0,27	+ 1,31
März	-0,03	- 0,02	+ 1,96
April	+0,30	+ 0,38	+ 6,36
Mai	+1,48	+ 1,97	+11,57
Juni	+3,59	+ 5,31	+15,74
Jahr	+2,99	+ 3,93	+ 8,56

Es zeigt sich hier eine sehr schnelle Einwirkung der äußeren Luft, indem das Minimum in demselben Monate, das Maximum nur einen Monat später in dem Stollen eintritt, wie in der äußeren Luft. Auch beweist dasselbe die Differenz des oberen und unteren Thermometers, die vorzüglich im Sommer groß wird, weil warme Luft vom Mundloche herein, an der Firste in den Stollen eindringt, während die kalte auf der Sohle absließt. Nichts destoweniger ist der Unterschied der mittleren Jahrestempera-

tur sehr beträchtlich, und wird noch etwas größer seyn, als er hier erscheint, weil die mittlere Lufttemperatur zu Churprinz der tieferen Lage wegen größer als zu Freiberg ist. Der Winter war übrigens außerordentlich gelind, und es ist nicht unmöglich, daß bei einigen auf einander folgenden harten Wintern sich so viel Eis in dem Stollen bilde, daß die Sommer es nicht zu schmelzen vermögen. Die ausgesprochene Vermuthung von einer niedrigeren Temperatur im Innern von Halden bestätigt sich daher vollkommen.

# XIII. Zur Geschichte der Sternschnuppen; oon K. E. A. o. Hoff.

Die folgende Beschreibung der Beobachtung einer Sternschnuppe und der Substanz, die von derselben auf die Erde gefallen ist, rührt von einem jungen Manne Namens Koch her, Mitglied des Schullehrer-Seminars zu Gotha. Der Aufsatz ist ganz von seiner Hand, und er hat ihn Hrn. Prof. Kries, seinem Lehrer, übergeben, welcher die Güte gehabt hat solchen mir mitzutheilen. Die Erzählung trägt das Gepräge ungeschminkter Wahrheit an sich, und die Beobachtung ist wohl werth öffentlich bekannt gemacht zu werden.

"Ich ging am 6. September 1835 zwischen 12 und 1 Uhr Nachts von Friemar (Dorf zwei Stunden von Gotha) nach Gotha. Es war eine stille Nacht, die Luft ganz wolkenlos und heiter; der Mond zeigte mir seine volle Scheibe, und hoch über mir flimmerten die zahllosen Sterne. Kein Blatt wurde bewegt, so still war es, und nur allmälig erhob sich ein gelinder Luftzug, von Westen nach Osten streichend, der auch hie und da eine kleine Wolke mit sich führte.

Oft, wenn ich nach den Lichtwelten emporblickte, sah ich einzelne Sternschnuppen, die aber jedesmal schon verschwunden waren, wenn ich sie recht betrachten wollte; und zwar gingen diese Erscheinungen alle in schiefer Richtung von SO. nach NW., und verschwanden noch hoch in der Luft. Da ich auf diesem Wege mich ganz allein befand, so sah ich mehr nach dem Himmel, als nach der Erde; daher entging mir auch keine Sternschnuppe, die vor meinen Augen entstand.

Als ich so mehrere Erscheinungen in der Asmosphäre beobachtet hatte, sah ich auf einmal in SW., ungesähr 80 Grade über dem Horizonte 1), eine Sternschnuppe, die aber nicht wie die vorigen ein gelblichrothes, sondern ein schön hellblaues Ansehen hatte, besonders bei ihrem Verlöschen; die auch nicht in mehr horizontaler, sondern fast senkrechter Richtung herabsiel. Es schien mir als bewege sie sich ansangs auswärts, und beschreibe somit einen kleinen Bogen, gleichsam wie eine abgeschossene Rakete, dann aber bewegte sie sich mit beschleunigter Bewegung in einer geraden Linie gerade aus mich zu, verschwand aber noch hoch in der Luft, zuletzt als ein ganz kleines blaues Pünktchen.

Ungefähr, als ich gegen 40 Schritte nach ihrem Verschwinden gegangen war, kam es mir vor, als flöge eine Flintenkugel über mich hinweg, und sogleich fiel etwa drei Fuss vor mir Etwas mit hestigem Geräusche, sast Krachen, nieder, im Umsange wie ein Teller groß, und mit solcher Gewalt, dass der Staub weit umherslog. Für den ersten Augenblick war ich gewaltig erschrocken, aber bald bekam ich wieder Fassung, und sah in die Lust, um die Ursache dieser Masse zu entdecken; aber da war kein Vogel oder sonst etwas zu bemerken, sondern da oben war es so einsam und still wie zuvor.

Nun besah ich das Heruntergefallene näher, und sah,

<sup>1)</sup> Diese Höhenschätzung möchte wohl nicht für sehr genau anzunehmen seyn.

dass es ein Oval bildete, welches nach NO. in mehrere Zacken auslief, woran ich bemerkte, dass die Masse in schiefer Richtung von SW. nach NO. herabgefallen war. Ich nahm die Finger und hob Etwas davon auf; da war es fettig anzufühlen, wie Gallerte, und hatte, im Mondschein besehen, ein dunkelgraues Ansehen. Der Geruch der Masse selbst war dem einer Schwefelleber ähnlich, doch viel beissender, so dass ich fast davon niesen musste. Sie hing unter sich sehr zähe zusammen, und war auch ganz' ohne Poren. Aber trotz ihrer Zähigkeit zerlief sie in der warmen Hand, und bildete sich zu einer dicken Flüssigkeit, die mir durch die Finger lief, und während meiner Betrachtung sehr schnell verdunstete. Dabei roch es, als brennsen um mich herum lauter Phosphor-Schwefelhölzchen. Ich that ungefähr so groß wie ein Taubenei von der Masse in ein reines rothes Schnupftuch, welches ich bei mir trug. Die Feuchtigkeit schlug gleich durch dasselbe, und die Masse selbst gestaltete sich zu einem Brei, der einen fatalen beissenden Geruch um sich verbreitete.

Am andern Morgen erst dachte ich an mein Schnupftuch mit der Masse; doch von dieser war auch nicht das Geringste mehr zu erblicken; nur einen Flecken bemerkte ich da, wo sie gelegen hatte, der scharf begränzt war. Aber am meisten überzeugte mich von dem Dagewesenseyn der Masse der Phosphorgeruch, der sich über meinen ganzen Rock verbreitet hatte.

Uebrigens ist der genannte Fleck wieder ausgegangen, ohne die Farbe aufzulösen.«

XIV. Eine Bemerkung über die VVitterung dieses Jahres; von H. VV. Dove.

In früheren Abhandlungen habe ich die Ansicht näher zu begründen gesucht, dass die Witterungserscheinungen unserer Gegenden vorzugsweise durch zwei einander abwechselnd verdrängende Luftströme bedingt werden, einen nördlichen und einen südlichen, die, wenn sie in gehörigem Maasse in Beziehung auf Dauer und Auseinanderfolge einander das Gleichgewicht halten, den normalen Witterungszustand hervorrufen, wenn sie hingegen einseitig vorwalten, die größten Extreme veranlassen. Ein dauerndes Befinden im Nordstrom bringt im Winter strenge Kälte, im Sommer warme trockne Witterung; ein Befinden im Südstrome, wenn es unverhältnismässig lange anhält, kühle Sommer und ungewöhnlich milde Winter. klar, dass wenn in einem großen Theile der gemässigten Zone die Luft dem Pole zuströmt, ihr Lauf in irgend einem anderen Theile derselben Zone die entgegengesetzte Richtung nehmen muss, d. h. von höheren Breiten nach südlicheren Gegenden gerichtet seyn wird. Daraus folgt unmittelbar, dass, wenn solche Extreme vorhanden sind, dieselbe climatische Eigenthümlichkeit nicht auf der ganzen nördlichen Erdhälfte der Erde stattfinden kann, daß sich irgendwo eine Differenz zwischen östlichen und westlichen Gegenden finden wird. Ein sehr milder Winte**r** in Europa lässt daher in Amerika oder Sibirien eine strenge Kälte erwarten, und umgekehrt. Denn je entschiedener an einem Orte der südliche Strom ist, desto entschiedener muss auch anderswo der nördliche seyn.

Zur Bestätigung dieser Ansichten habe ich im 13ten Bande dieser Annalen besonders die Witterungsverhältnisse des Jahres 1821 untersucht, in welchem Jahre der Winter (1821 bis 1822) in Europa auffallend mild war, während in Amerika eine ungewöhnliche Kälte bis in die Nähe der tropischen Zone beobachtet wurde. Ein eben so sprechendes Beispiel bietet dieses Jahr uns dar.

Von der Milde des letztverslossenen Winters können sich die Leser dieser Annalen durch das am Ende des 34sten Bandes, befindliche Beobachtungsjournal des Hrn. Prof. Poggendorff leicht eine Anschauung ver-

schaffen. Die größte im Januar, Februar und März beobachtete Kälte betrug auf der Berliner Sternwarte - 6,1 R., . die mittlere Wärme dieser drei Monate war +0°,53, +1°,98, +2°,99, ja was noch auffallender ist, in dieser ganzen Zeit sind nicht 10 Tage nach einander vorgekommen, deren mittlere Temperatur unter Null fällt. diese Erscheinung durch einen südlichen Strom hervorgebracht worden ist, folgt daraus, dass vom 1. Januar bis zum 18. März der bezeichnende Wind des Nordstromes. der NO. auch nicht ein einziges Mal beobachtet worden ist. Während dieser Zeit herrschte in Amerika eine so entsetzliche Kälte, dass im Anfang Januar die Häfen von Boston, Portland, New-Bury, New-Haven, Philadelphia, Baltimore und Washington vollkommen gefroren waren, und den 3., wo das Thermometer in Berlin den ganzen Tag und die Nacht über dem Frostpunkt stand, die Wagen über den gefrorenen Potomac fuhren. In Montpellier und Bangor, d. h. in der Breite von Genua und Mailand, gefror das Quecksilber im Freien. Am 4. und 5. Januar beobachtete man folgende Kältegrade:

Häfen.		Städte.			
	Breite.	Réaum.		Breite.	Réaum.
Portsmouth	430	23°,1	Montreal	450 1	-29,8
Salem	42 1	-21 ,8	Bangor	45	-32
Boston	42 1	-20 ,9	Montpellier	44 1	32
New-Haven	41 1	-24 ,4	Rutland	43 1	27,5
New-York	40 4	-16,4	Franconia	43 ½	-32
Philadelphia '	40	16	Windsor	43 3	-29,4
Baltimore	39 4	-18 ,6	Concord	43 4	29,8
Washington	39	<b>—21</b> ,3	Newport	43	-32
Charlestown	32 4	-14,2	Saratoga	43	-28,9
	•	ĺ .	Albany.	42 3	-28,5
		l	Pittsfield	42 1	28,9

Wenn bei vorrückender Jahreszeit die wärmeerregende Krast der Sonne steigt, so wird in der Gegend, welche den milden Winter hatte, der Frühling bereits erwachen, während da, wo die strenge Kälte herrschte, die Temperatur sich nicht viel über Null erheben wird, weil alle erregte Wärme in dem Schmelzen der vorhandenen Eismassen gebunden wird. Dem Drucke der kalten Lust dieser Gegend wird (weil so einseitig vorwaltende Lustströme vorzugsweise nur im Winter herrschen)

die erwärmte daneben befindliche ausgedehnte Luft nicht lange Widerstand leisten können. Ihr Eindringen wird desto plötzlicher seyn, je unvorsichtiger die Wärme sich hier gesteigert hatte. Daher wird der Frühling unangenehm seyn durch häufige Abwechslungen warmer und höchst rauber Witterung. Die kalten Ostern dieses Jahres sind gewiss noch Jedem im Gedächtnis. Schneeschauer gaben am Charfreitage den Rheinufern von Mainz bis Bonn ein winterliches Ansehen, obgleich Pfirsich- und Kirschbäume in voller Blüthe standen. In Berlin stürmte es aus SW., aber ohne Schnee. Ueberhaupt war in dieser Zeit die Witterung am Rhein viel unge-Noch ärger war es aber in Engstümer als in Berlin. land, wo diese Kälte schon Mittwoch Abend eintrat. Nach -schönem Frühlingswetter folgte dort plötzlich eine empfindliche Kälte. Es schneite wie im December: an freien Plätzen fror es sogar bei Tage, daher großer Schaden an Blüthen. Die Wagen, welche am Charfreitage aus dem Norden nach London ankamen, waren ganz mit Schnee bedeckt. Eben so wurde in Italien und Fraskreich ungewöhnliche Kälte bemerkt.

Diese Kälte war also in westlichen Gegenden stärker als in östlichen, sie kam auch aus Westen. Solche Erscheinungen wiederholen sich gewöhnlich noch einige Mal in geringerer Stärke, dann hören sie plötzlich auf, wenn nämlich der Winter in jenen Gegenden endlich be-

siegt ist.

Annehmen, dass auf einen heisen Sommer stets ein kalter Winter folge, heist voraussetzen, dass der Strom, welcher im Sommer über den Beobachtungsort slöß, auch im Winter seine Richtung behält. Das ist viel verlangt von einem Strome, der in kein Bett eingeschlossen ist. Daher denn auch die großen Unterschiede zwischen den jährlichen Wärmemitteln eines Ortes. Man sollte nach der Constanz der mittleren Temperatur einer Erdhälste fragen, nicht nach der eines Ortes.

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXVI.

I. Ueber den Einfluss der Drehung der Erde auf die Strömungen ihrer Atmosphäre; von H. VV. Dove.

Alle Physiker, welche eine Theorie der Winde zu geben versucht haben, sind bei der Erörterung der regelmäßigen Erscheinungen unter den Tropen stehen geblieben, welches ihnen gewiß nicht verdacht werden kann, da es passend ist, in einer sehr verwickelten Ausgabe den einsachsten Fall zuerst zu betrachten. Andererseits muß es aber aussallen, daß seit 1685, in welchem Jahre Halley seine Theorie der Passate bekannt machte, also seit 150 Jahren, kein Schritt weiter zu einer allgemeinen Lösung der Ausgabe geschehen ist. Der Zweck dieser Abhandlung ist, nachzuweisen, daß die Erscheinungen der Passate, der Moussons und die verwickelten Windverhältnisse der gemäßigten und kalten Zonen nothwendige und einfache Folgen derselben physikalischen Grundbestimmungen sind.

Die Rotationsgeschwindigkeit der einzelnen Punkte der Oberstäche der Erde verhält sich wie die Halbmesser der Parallelkreise, unter welchen sie liegen, sie nimmt also zu von den Polen, wo sie Null ist, bis zum Aequator, wo sie am größten ist. Im Zustande der Ruhe nimmt die Lust Theil an der Drehungsgeschwindigkeit des Ortes, über welchem sie sich befindet. Wenn sie daher durch Temperaturdifferenz oder irgend eine andere Ursache ein Bestreben erhält, in einem Parallelkreise zu sließen, so wird die Drehung der Erde durchaus keinen Einslus auf sie äußern, weil die Punkte der Oberstäche, zu welchen die strömende Lust gelangt, genau dieselbe Drehungsgeschwindigkeit haben als die Punkte, welche

21

sie verlassen hat. Wird aber Luft durch irgend eine Ursache von den Pelen nach dem Aequator getrieben, so kommt sie von Orten, deren Rotationsgeschwindigkeit gering ist, nach Orten, an welchen sie größer ist. Die Lust dreht sich also dann mit einer geringeren Geschwindigkeit nach Osten, als die Orte mit welchen sie in Berührung kommt, sie scheint daher nach entgegengesetzter Richtung, d. h. von Ost nach West zu fließen. Die Ablenkung sies Windes von der anstänglichen Richtung wird desto größer seyn, je mehr sich bei gleichbleibender fortrückender Bewegung die Drehungsgeschwindigkeit des Ausgangspunktes unterscheidet von der Drehungsgeschwindigkeit des Ortes, an welchem der Wind beobachtet wird, d. h. je größer der Unterschied der geographischen Breite beider Orte ist. Daraus folgt:

1) auf der nördlichen Halbkugel gehen Winde, welche als Nordwinde entstehen, bei dem allmäligen Fortrücken durch NO. immer mehr in O. über.

Denken wir uns nun Orte

 $A A_{i} A_{u} A_{u} \dots$   $B B_{i} B_{u} B_{u} \dots$   $C C_{i} C_{u} C_{u} \dots$   $D D_{i} D_{u} D_{u} \dots$ 

so gelegen, dass von den unter demselhen Meridian liegenden A, B, C, D der Ort A der nördlichste und D der südlichste ist, von den in demselhen Parallel A,  $A_u$ ,  $A_u$  gelegenen A der westlichste,  $A_u$  der östlichste, und die ganze zwischen  $AA_u$  und D,  $D_u$  enthaltene Lustmasse durch irgend eine Ursache von Norden nach Süden in Bewegung versetzt, so wird, wenn die von  $CC_u$  ausgegangene Lust noch ziemlich als Nord in dem Parallel  $DD_u$  ankommt, die von  $BB_u$  abgegangene schon als Nordost eintressen, während die von  $AA_u$  ankommende noch mehr als Ostwind erscheinen wird. Für einen in  $DD_u$  besindlichen Brobachter wird also die

Windfahne sich allmälig von Nord durch Nordost nach Ost gedreht haben.

 auf der südlichen Halbkugel gehen Winde, welche als Südwinde entstehen, bei dem allmäligen Fortschreiten durch SO. immer mehr in Ostwinde über.

Bezeichnen daher

Orte, von denen die unter dem Parallelkreis  $aa_{m}$  liegenden die südlichsten sind, die im Parallel  $dd_{m}$  die nördlichsten, so wird ein in  $dd_{m}$  befindlicher Beobachter die Windfahne von Süd. durch Südost allmälig in Ost übergehen sehen.

Ist auf der nördlichen oder südlichen Halbkugel auf diese Art ein östlicher Wind entstanden, so wird dieser die Parallelen  $DD_{uv}$  und  $dd_{uv}$  durchlaufen, ohne irgend von der Rotation der Erde modificirt zu werden.

Dauert die Ursache, welche die Lust nach dem Aequator trieb, sort, so wird der entstandene Ostwind hemmend auf den Strom wirken. Durch ein Hemmen der Strömung wird die Lust bald die Rotationsgeschwindigkeit des Ortes annehmen, über welchen sie sich befindet, sie wird zu demselben in einen Zustand relativer Ruhe treten. Bei sortdauernder Tendenz nach dem Aequator zu strömen werden also sich genau dieselben Erscheinungen wiederholen, welche wir eben betrachtet haben.

Wir wollen nun annehmen, dass, nachdem Polarströme eine Zeit lang geherrscht haben, Aequatorialströme eintreten.

In der nördlichen Halbkugel wird ein eintretender Südwind den mehr oder weniger östlich gewordenen Polarstrom durch eine Drehung im Sinne O. SO. S. verdrängen, in der südlichen der als Nordwind eintretende Aequatorialstrom den mehr oder minder östlich gewordenen Polarstrom aus O. durch NO. in Nord verwandeln.

In dem Parallel  $DD_u$  der nördlichen Erdhälfte wird also die bisher beobachtete Veränderung im Ganzen seyn:

N. NO. O. SO. S.

in dem Parallel  $dd_{ui}$  der südlichen Erdhälfte hingegen gerade die entgegengesetzte:

S. SO. O. NO. N.

Luft, welche von dem Aequator nach den Polen absliesst, kommt von Orten mit größerer Drehungsgeschwindigkeit nach Orte hin, welche sich langsamer nach Ost bewegen. Daraus folgt:

- auf der nördlichen Erdhälfte geht ein südlicher Wind bei seinem Fortschreiten allmälig immer mehr durch SW. in West über;
- 4) auf der südlichen Erdhälfte geht ein nördlicher Wind bei seinem Fortschreiten allmälig immer mehr durch NW. in West über.

Bezeichnen

Orte der nördlichen Hemisphäre, von denen die im Parallelkreis  $GG_{\mathfrak{m}}$  die südlichsten sind, so wird, wenn die ganze zwischen  $DD_{\mathfrak{m}}$  und  $GG_{\mathfrak{m}}$  befindliche Lustmasse sich von Süden nach Norden in Bewegung setzt, ein in  $DD_{\mathfrak{m}}$  befindlicher Beabachter, wenn er die von  $EE_{\mathfrak{m}}$  ankommende Lust noch ziemlich als Süd erhält, die von  $FF_{\mathfrak{m}}$  eintreffende mehr als SW., die aus  $GG_{\mathfrak{m}}$  mehr als West beobachten.

Bezeichnen eben so:

$$\begin{cases}
f & f_{i} & f_{i} & g_{m} & \cdots, \\
f & f_{c} & f_{u} & f_{m} & \cdots, \\
e & e_{i} & e_{m} & e_{m} & \cdots, \\
d & d_{i} & d_{u} & d_{m} & \cdots.
\end{cases}$$

Orte der südlichen Halbkugel, und zwar  $gg_{uu}$  die nördlichsten,  $dd_{uu}$  die südlichsten, so wird, wenn die Lust zwischen beiden Parallelen, sich nach dem Südpole in Bewegung setzt, ein in  $dd_{uu}$  befindlicher Beobachter, wenn er die Lust aus ee un noch als Nord erhielt, die aus  $ff_{uu}$  mehr als NW., die aus  $gg_{uu}$  mehr als West beobachten.

Ein West wird in beiden Hemisphären auf neue Aequatorialströme hemmend wirken und sie zu relativer Ruhe bestimmen. Bei fortdauernder Tendenz nach dem Pole-hin wird also die Erscheinung sich immer wiederholen, bis neue Polarströme den West in der nördlichen Hemisphäre durch NW. in N., in der südlichen durch SW. in Süd verwandeln werden.

Diess giebt:

für die nördliche Halbkugel die Veränderung

S. SW. W. NW. N.

für die südliche Halbkugel hingegen

N. NW. W. SW. S.

Aus der Gesammtheit der betrachteten Erscheinungen folgt also:

- A) In der nördlichen Erdhälfte dreht sich der Wind, wenn Polarströme und Aequatorialströme mit einander abwechseln, im Mittel im Sinne S. W. N. O. S. durch die Windrose, und zwar springt er zwischen S. und W., und zwischen N. und O. häufiger zurück als zwischen W. und N., und zwischen O. und S.
- B) In der südlichen Erdhälfte dreht sich der Wind, wenn Polarströme und Aequatorialströme mit einander abwechseln, im Mittel im Sinne S. O. N. W. S. durch die Windrose, und zwar springt er zwischen N. und W., und zwischen S. und O. häufiger zurück als zwischen W. und S., und zwischen O. und Nord.

Daraus folgt:

a) wo in der tropischen Zone nur Polarströme an der Oberfläche herrschen, giebt es gar keine vollständige Drehung; sondern eine der Entfernung des Beobachtungsortes von der äußeren Gränze des Stromes proportionale unveränderte Ablenkung, welche sich nur etwas modificirt durch die Veränderung jener Gränze in den Jahreszeiten. Dieß sind die Passate;

b) wo in der tropischen Zone, durch die eigenthümliche Vertheilung des Festen und Flüssigen, im Jahr einmal ein südlicher Strom mit einem nördlichen abwechselt, giebt es nur eine Drehung im ganzen Jahr. Diess sind die Moussons;

c) in den gemäsigten und wahrscheinlich auch in den kalten Zonen, wo Aequatorialströme fortwährend mit Polarströmen abwechseln, dreht sich der Wind im Mittel, und zwar öfters, in einem bestimmten Sinne durch die Windrose, in der nördlichen Halbkugel aber gerade im entgegengesetzten Sinne als in der südlichen. Diess ist die Erscheinung, welche ich das Gesetz der Drehung genannt habe.

Man sieht also, dass die Windverhältnisse der Tropen der einfachste Fall des Drehungsgesetzes sind.

Die vorhergehende Erörterung ist durchaus unabhängig von der Art, wie wir uns die Entstehung der Bewegung der zwischen den betrachteten Parallelen enthaltenen Luftmasse denken, ob gleichzeitig in allen Punkten desselben Meridians, oder successiv durch Saugen oder Stoßen. Es ist auch ganz gleichgültig, ob die entstehenden Ströme in Nord und Süd einander gegenüberliegen, oder ob sie mehr oder minder unter einander und gegen den Meridian geneigt sind. Ich halte eben deswegen die Namen, nördlicher Strom und südlicher Strom, für die naturgemäßen, um ihre Bezeichnung von den Veränderungen, welche die Jahreszeiten und Localursachen in

ihrer Richtung hervorbringen können, unabhängig zu machen.

Die Passate und Moussons sind ein so auffallendes Phänomen, dass man ihre Existenz nicht zu beweisen braucht. Etwas anderes ist es mit dem Drehungsgesetz.

Als ich im Jahr 1827 die Existenz dieses Gesetzes auf die Berechnung von 14600 Barometerbeobachtungen. eben so vielen Hygrometerbeobachtungen und 21900 Thermometerbeobachtungen, welche nicht als fertige Mittel addirt werden konnten, sondern einzeln zu berechnen: waren, zu gründen suchte, habe ich nicht vermuthet, dass man den Resultaten einer so mühvollen Arbeit als Einwurf gegenüberstellen werde, dass von drei befragten Seemännern einer nichts davon habe wissen »wollen.« Die Möglichkeit, dass so etwas geschehen konnte, beweist noch deutlicher als das Schweigen der physikalischen Lebrbücher über desselbe, dass die Physiker ein Gesetz in den Veränderungen der Windesrichtung nicht anerkannten. Betrachtet man aber die merkwürdige Regehnässigkeit, mit welcher sich dieses Gesetz in den von mir berechneten Veränderungen des Barometers, Thermometers und Hygrometers in Paris und London nicht nur im jährlichen Mittel, sondern auch in jedem einzelnen Monate ausspricht, seine vollkommene Unabhängigkeit von der täglichen Periode: Resultate: welche durch die schöne Arbeit des Hrp. Galle in Beziehung auf Danzig volkkommen bestätigt worden sind, so würde man allerdings von der Genweigkeit früherer Beobachter es erwarten dürfen, dass ihnen wenigstens die directe Wahrnehmung jener Regelmässigkeit nicht entgangen sey. Bei einer Durchsicht älterer und neuerer Schriften habe ich nun auch mannigfache Beweise dieser Wahrnehmung gefunden, welche aber immer unbeachtet geblieben ist, weil sie eines strengen Beweises ermangelte. Dieser Beweis konnte aber nur gegeben werden, wenn man von

der Berechnung der Mittel überging zu der Berechnung der mittleren Veränderungen. Leider hat man aber die allgemein als richtig anerkannte Regel: man müsse bei der Untersuchung atmosphärischer Erscheinungen von dem Mittel ausgehen, so verstanden, als heiße sie: man müsse in diesen Untersuchungen bei dem Mittel stehen bleiben.

Indem ich, um die allgemeine Gültigkeit des Drehungsgesetzes zu beweisen, zu directen Beobachtungen meine Zuslucht nehme, bevorworte ich, dass ich diesen Beweis selbst für unvollständig halte. Die Berechnung der Barometerbeobachtungen eines einzigen Ortes in Nordamerika und im Innern von Russland, so durchgeführt, wie ich es für Paris und London gethan habe, würde ein viel strengerer Beweis dafür seyn, als eine Menge der besten Autoritäten. Aber seit Jahren habe ich dazu brauchbare Beobachtungsjournale vergebens mir zu verschaffen gesucht. Dasselbe gilt für die südliche Halbkugel. Die Uebereinstimmung in den Beschreibungen des Phänomens in einem Zeitraum von beinahe drittehalb hundert Jahren spricht aber, wie mir scheint, für ihre Richtigkeit, auch ist es nicht wahrscheinlich, dass Männer, welche so verschiedenen Nationen und Verhältnissen angehörten, als Bacon, Mariotte, Sturm, Forster, le Gentil, Don Ulloa, Toaldo, Poitevin, Romme einander copirten, indem sie dieselbe Wahrnehmung berichten, besonders wenn man bedenkt, dass in den Werken von Muschenbroek, Nollet, Sauri und Saussure sich nichts darüber findet, ja dass Deluc und Cotte, welche Mariotte's Beobachtung gelegentlich anführen, sie in den Thatsachen, welche sie als sicher verbürgen, weglassen.

### I. Sädliche und nördliche Halbkugel.

Drehungsgesetz in der nördlichen S. W. N. O. S.
- - der südlichen S. O. N. W. S.

1) Der Güte des Hrn. Capitan Wendt, welcher als Commandeur des preussischen Schiffs Princess Louise

mehrmals die Erde umschisst hat, verdanke ich, auf eine an ihn gerichtete Anfrage, folgende Notiz:

»Der Wind in der südlichen Hemisphäre wendet sich gewöhnlich von Norden durch Westen nach Süden und Südost. Er nimmt daher die entgegengesetzte Wendung als der Wind auf der nördlichen Halbkugel. Die Sache verhält sich nach meinem besten Wissen ungefähr auf folgende Weise: In der Nähe des Caps der guten Hoffnung im Sommer größtentheils SO. Wonn der Wind sich aber nördlich wendet, dann immer sehr starker Wind. Wenn die besten Sommermonate vorbei sind, so hat man nach einer Windstille von kurzer Dauer, gewöhnlich sehr mässigen SO. Wind bei außerordentlich heiterem Himmel. Der Wind ist im steten Zunehmen, sobald er sich östlich wendet, und ist derselbe gar schon bis Nord gekommen, so sieht man gewiss im Westen schon Wolken am Horizont mit Blitzen emporsteigen, und dann ist fast immer in weniger als einer halben Stunde ein Sturm aus WNW. da, der erst abnimmt, wenn er sich nach 24. oder 48 Stunden mehr nach Süden wendet.«

"In der Nähe des Cap Horn, östlich und westlich davon, bei Nordwind gutes Wetter gewöhnlich; nach NW. sich wendend an Stärke schnell wachsend, WNW. bis SW. gewöhnlich Sturm (auch häufig noch Sturm aus WNW. und NW. folgend). Südlich abnehmender Wind. SSO. schönes Wetter und häufig darauf folgende Windstille.«

<sup>2)</sup> Aethiopisches Meer. Le Gentil 1): Le 25 et le

<sup>1)</sup> Voyage dans les Mers de l'Inde, II p. 701. Lettre à Mr. de la Nux.

26, nous essuyames une espèce de coup de vent du Nord au Sud-Ouest par l'Ouest; et jai remarqué un fait, que Vous avez eu occasion d'observer plus souvent que moi, c'est que les vents ne suivent pas la même règle dans cet hémisphère que dans l'hémisphère boréal; dans celui-ci, ils font le tour du compas du Nord au Nord-Est, à l'Est, au Sud-Est au Sud etc., dans l'hémisphère australe, au contraire, ils tournent en sens contraire; les ouragans, les tempêtes et les coups de vents, me paroissent assujeltis à cette mème loi dans l'un et l'autre hémisphère: les physiciens n'on pas encore donné la raison de ce phénomène.

- 3) Stiller Ocean. Don Ulloa!: The wind in the South Pacific Ocean is never fixed in the NE. nor does it ever change from thence to the E.; its constant variation being to the W. or SW. contrary to what is seen in the northern hemisphere. In both the change of the wind usually corresponds with the course of the sun, hence as with us, it change from E. to S. and thence to W.; there it is from E. to N. and thence to W.
- 4) Südmeer. Forster?): "Zwischen 40° und 60° S. Br. im Südmeere fanden wir 1773 ganz unvermuthet Ostwinde, welche uns auf unserer damaligen Fahrt sehr zuwider waren. Es war dabei merkwürdig, daß, so oft der Wind sich änderte, welches zwischen dem 5. Junius und 5. Julius vier Mal geschah, er allmälig um den halben Compaß, und zwar unsehlbar in der dem Laufe der Sonne entgegengesetzten Progression, fortrückte." Ich glaube hierbei annehmen zu dürfen, daß Forster seine Bezeichnung nach Seemaanshranch von dem Laufe der Sonne in der nördlichen Hemisphäre entlehnt.

<sup>1)</sup> Voyage to South America, I p. 8 ch. 3.

<sup>2)</sup> Bemerkungen, S. 111.

Sehr.wünschenswerth wäre es in Basil Hall's Schriften in dieser Beziehung eine Bemerkung über die südliche Halbkugel zu finden. Ich habe vergeblich darnach gesucht.

Diesen Autoritäten füge ich noch die Bemerkung hinzu, dass fast alle aus der südlichen Halbkugel mir bekaunt gewordenen Beschreibungen von Stürmen eine mit dem Vorigen übereinstimmende Drehung geben.

#### II. Nördliche Halbkugel.

- 1) England 1600. (Baco de Verulam historia naturalis et experimentalis de ventis). »Si ventus se mutet confirmiter ad motum solis id est ab Euro ad Austrum, ab Austro ad Zephyrum, a Zephyro ad Boream, a Borea ad Eurum, non revertitur plerumque, aut si hoc facit, fit ad breve tempus. Si vero in contrarium motus solis scilicet ab Euro ad Boream, a Borea ad Zephyrum, a Zephyro ad Austrum, ab Austro ad Eurum, plerumque restituitur ad plagam priorem saltem antequam circulum integrum confecerit. Si Auster ceperit stare dies duos, vel tres, Boreas quandoque post eum subito spirabit: Quod si Boreas spiraverit totidem dies, non spirabit Auster, donec ventus paulisper ab Euro flarit.
- 2) Frankreich um 1700. (Mariotte de la nature de lair, p. 160.)

Lorsque les vents du Nord et du Nord-Est cessent, l'Est regne souvent ensuite et le Sud et le Sud-Ouest lui succèdent.

Le Sud et le Sud-Ouest succèdent ordinairement à l'Est dans les zones tempérées et particulièrement en France. Les vents en France passent ordinairement de l'Est au Sud et au Sud-Ouest, puis à l'Ouest, au Nord et au Nord-Est, et ils font très rarement un tour entier en un sens contraire. 3) Deutschland 1722- (Sturm Physica electiva sive hypothetica, T. 2 p. 1206.)

Non vagatur tamen sine omni regula irregularis etiam haec flatuum aereorum variabilitas. Ex multis enim retro annis, et his ipsis, quibus haec scribimus, diebus, noviter observavimus, esse quandam illorum periodicam circulationem, ita ut occidentalem excipiat ut plurimum ac ordinarie septentrionalis, hune sequatur gradatim orientalis, deinceps auster in occidentalem iterum paulatim determinetur; non neglectis equidem plagis intermediis, et raro admodum in contrarium verso hoc ordine, vix unquam saltem (si forte ab occidente in meridiem flectatur) ultra orientis terminos excurrente, tantum abest, ut plenum retrogradationis circulum facile absolvat; cum alterum illum directionis frequentissime, saepius uno mense pluries, decurrat: adeo ut haec una videatur inde reperta nobis via, qua citra multae artis subsidium, futuris aeris mutationes, in proximos saltem dies, praesciri, et absque frequenti errore praedici queant: id quod multiplici experimento compertum habemus.

4) Italien 1774. (Toaldo la meteorologia applicata all' agricultura, p. 62.)

In fatti, se non de ostacolo, i venti fanno il giro dell' orizzonto col sole.

5) Südliches Frankreich. (Poitevin Climat de Montpellier, p. 65.)

Lorsque les vents ont souffié du Sud et du Sud-Est avec violence et amené des pluies, ils parcourent les rumbs du Sud-Ouest et de l'Ouest et finissent par le Nord-Ouest, qui ramène le beau temps.

Les vents de Nord et de NE. passent souvent par l'Est et sont remplacés par de vents marins (S. SE.). Il est rare que les vents de Nord passent directement au Nord-Ouest: cependant cela arrive quelque fois, ils parcourent ordinairement l'horizon en passant par l'Est.

6) Nördliche gemässigte Zone des atlantischen Oceans. (Romme Tableaux des vents, des marées et des courants, I p. 56.) Suivant un capitaine anglais de la compagnie des Indes orientales les vents dominans depuis le parallèle de 30° N. jusqu'à la zone glaciale sont sur cette mer de la partie de l'Ouest ou de OSO. Il a remarqué qu'un gros vent du Nord ou du NO., qui se termine par un calme, est suivie d'un vent du Sud, qui apporte de la pluie, et qui, acquerant beaucoup de force se range à O. NO, ou Si ces derniers vents deviennent violens, ils tournent quelquefois au NE. et soufflent pendant plusieurs jours de suite, ou se terminent par un calme, pour être suivia d'un vent de Sud. Si ce dernier dépend beaucoup de l'Ouest, il est accompagné d'un temps pluvieux avec des rafales, et il revient souvent au Sud avec pluie.

7) Freiherg in Sachsen 1806. (Lampadius, systematischer Grundriss der Atmosphärologie, S. 189.)

» Wie außerordentlich veränderlich sind nicht die Winde in Deutschland. Ich habe indess doch an ihnen zuweilen eine Art periodischen Gang bemerkt. folgender: Ich nehme an, es wehe Südwind bei heiterem Wetter. Das Barometer fällt, die Lust trübt sich und es stellt sich Regen ein. Während dessen geht der Wind in Westen über. Es regnet noch fort und das Barometer steigt. Der Wind wird NW. Das Wetter geht in Strichregen über. Es wird kälter. Noch immer steigt das Barometer und der Wind wird Nord und Nordost. Nun hat das Barometer seinen höchsten Stand erreicht. Der Himmel ist beiter und es herrscht die höchste des Jahres mögliche Kälte. Es wird Ostwind, das Barometer fällt ein wenig. Aber noch hleibt das Wetter heiter. Der Wind dreht sich nach SO. und noch fällt das Barometer. Die Wärme nimmt wieder zu. Nan geht der Wind in Süd, und

die Wärme erreicht ihren der Jahreszeit angemessenen höchsten Grad; das Barometer fällt, und nun sind wir auf den ersten Punkt zurückgekommen. Es giebt in jedem Jahre mehrere solcher Perioden zu jeder Jahreszeit. Zuweilen dauert die ganze Drehung einige Wochen, zuweilen nur einige Tage. Sehr selten springt der Wind auf einer solchen Tour zurück. Ueberhaupt sind alle Drehungen häufiger bei uns von der linken zur rechten Seite um den Horizont, und überhaupt ist der Südwind am seltensten. Es giebt hier gewiß eine wirkende Hauptursache, die aber durch so manche Zufälligkeiten verhüllt wird.«

Lampadins ist aber bei dieser vortrefflichen Beschreibung des Phänomens nicht stehen geblieben. Wie Sturm es früher gethan, hat er auf die Voraussetzung der Richtigkeit dieses Gesetzes meteoromantische Bestimmungen gegründet, und in seinen Beiträgen zur Atmosphärologie das Eintreffen oder Nichteintreffen derselben geprüft.

S) Ostpreußen 1826. Meine eigenen Beobachtungen ergeben in Königsberg:

Drehungen im Sinne S. W. N. O. S. habe ich zu allen Jahreszeiten beobachtet, aber am auffallendsten zeigen sie sich im Winter. Wenn der SW. immer hestiger wehend, endlich vollkommen durchgedrungen ist, erhöht er die Temperatur bis über den Thaupunkt, es kann daher nicht mehr schneien, sondern es regnet, während das Barometer seinen niedrigsten Stand erreicht. Nun dreht sich der Wind nach West, und der dichte Flockenschnee beweist eben so gut den einfallenden kälteren Wind, als das rasch steigende Barometer, die Windsahne und das Thermometer. Mit Nord heitert sich der Himmel auf, und mit NO. tritt das Maximum der Kälte und des Barometers ein. Aber allmälig beginnt diess zu fallen, und seine Cirri zeigen durch die Richtung ihrer Streisen bei ihrem Entstehen

den oben eingetretenen südlicheren Wind, den das Barometer schon bemerkt, wenn auch die Windfahne noch nichts davon weiß und noch rubig Ost zeigt. Doch immer bestimmter verdrängt der südlichere Wind den Ost von Oben herab, bei entschiedenem Fallen des Quecksilbers wird die Windfahne SO., der Himmel bezieht sich allmälig immer mehr, und mit steigender Wärme verwandelt sich der Schnee mit SO. und S. bei SW. wieder in Regen. Nun geht es von Neuem an, und höchst charakteristisch ist der Niederschlag auf der Ostseite von dem auf der Westseite gewöhnlich durch eine kurze Aufhellung getrennt. Einmal bekannt mit der Erscheinung, wenn sie am reinsten hervortritt, ward es mir leicht, sie auch in den unregelmässigsten Veränderungen wieder zu erkennen, ja diese, selbst ein häufiges Zurückspringen, besonders auf der Westseite, einfach abzuleiten. Hieraus ergab sich also, dass bier wenigstens alle Winde Wirbelwinde im Grossen sind (ich habe Drehungen von 1 bis 22 Tagen gesehen), dass die Drehung innerhalb dieses Wirbels hier im Mittel immer in demselben Sinne, geschieht.

9) Deutschland. Gunzenhausen. Obgleich die Drehung hier nicht bestimmt beschrieben ist, so wird man sie doch in den folgenden Einzelnheiten leicht erkennen. Luz 1) sagt: der N. und NW. Wind erhebt das Barometer, beinahe darf man sagen allezeit. Der O. und NO. thut diess auch öfters, doch nicht so zuverlässig. Es ist dabei heiterer Himmel. Beim W. Wind steigt das Barometer ebenfalls, der Himmel ist dabei sehr oft mit hohen zerstreuten Wolken, die aber selten regnen, überzogen. Vom SO. Wind fällt das Barometer, und die Witterung bleibt deswegen doch, so länge sich der Wind nicht nach Süden deht, beständig. Vom S. und SW. Wind lassen sich keine so zu-

<sup>1)</sup> Beschreibung von Barometern, S. 351. 1784.

verlässigen Regeln geben. Gemeiniglich fällt das Barometer, wenn der Wind von dieser Himmelsgegend kommt. Wenn er aber eine Zeit lang in dieser Richtung gestanden, und besonders wenn es einige Zeit geregnet hat, so steigt das Barometer wiederum, wenn der Wind gleich von S. und SW. fortweht. Eben so fand ich auch bei dem N. und O. das Barometer fallen, wenn der Wind einige Zeit von dieser Himmelsgegend kam, und sich die helle Witterung in trübe und regnerische verwandeln wollte.

10) Holland. Vollständiger als von Luz ist diess Verhalten von van Swinden!) untersucht worden. Horsley?) hatte den von Halley und Mariotte schon ausgesprochenen Einstus der Windesrichtung auf den Barometerstand durch Berechnung einer barometrischen Windrose zuerst bestimmter nachgewiesen. Dadurch ausmerksam gemacht stellt sich van Swinden die Frage, wie ost fällt das Barometer bei einem bestimmten Winde, wie ost steigt es bei demselben? Die Resultate seiner Rechnung sind eine nothwendige Folge des Drehungsgesetzes. Er sindet nämlich im Jahr 1779, dass das Barometer:

	stieg .	fiel '
bei SW.	74 Mal	83,9- Mal
- W.	<b>36</b> -	16,6 -
- NW.	83 -	43,5 -
- N.	12 -	9,3 -
- NO.	24 -	· 28 -
- 0.	1 <sup>1</sup> ,	8,3 -
- SO.	18 -	51,8 ` -
S.	10 -	15,5 -

In

<sup>1)</sup> Mémoires sur les observations météorologiques faites à Francher en Frise pendant 1779.

<sup>2)</sup> An abridged state of the weather at London in the year 1774.

Ph. Tr. for 1775.

In den drei vorhergehenden Jahren hatte er in Beziehung auf W. NW. N. und O. SO. S. damit übereinstimmende Resultate erhalten, hingegen Abweichungen bei NO. und SW. Diese Wendepunkte treten also hier ehen so bestimmt als bei Luz hervor. Dass van Swinden das Drehungsgesetz selbst gekannt habe, geht aus keiner Aeusserung hervor. Daher fragt auch Saussure in seiner Hygrometrie: pourquoi les vents d'Est, quoique froids et secs, font ils ordinairement baisser le barometre en Angteterre et en Hollande suivant les observations de Mrs. Horsley ') et van Swinden, tandisque les vents d'Quest le font communement monter? Cest ce donc aucune hypothese à moi connue ne peut donner une raison satisfaisante.

- 11) Dänemark. Unter 1100 in Apenrade von Dr. Neuber?) beobachteten Veränderungen der Windesrichtung geschahen 559 im Sinne S, W. N. O. S., 457 im entgegengesetzten.
- Aenderungen (nämlich die aus dem Drehungsgesetz von mir für die Hydrometeore in Paris berechneten Bewegungen des Barometers) während des Regens auch in anderen Gegenden stattfinden, habe ich, « sagt Hr. Kämtz<sup>8</sup>), » die Messungen von Niçander in Stockholm auf eine ähnliche Art zusammengestellt. Von den 3 Beobachtungen um 19, 2 und 9 Uhr habe ich der Vergleichung den um 2 Uhr wehenden Wind zum Grunde gelegt. Die folgende Tafel enthält die gefundenen Größen in Pariser Linien:

<sup>1)</sup> In Beziehung auf Horsley ist Saussure in Irrthum, dieser hatte nur die Mittel berechnet, nicht Steigen und Fallen unteraucht.

<sup>2)</sup> Collectanea meteorologica sub auspiciis societatis scientiarum Danicae edita. 1829.

<sup>3)</sup> Meteor. Bd. Il S. 365.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

	Tag vor dem Regent	Regentug.
<b>w</b> .	+0,13	+0,22
NW.	+0,31	+1,06
N.	+0,42	+0,60
··· NO.	+0,06	+-0,44
<b>O.</b>	-0,01	-0,41
SO.	-0,50	-0.65
<b>S.</b>	-0,41	0,61
SW.	<b>—0,71</b>	-0,27

Am Tage vor und während des Regens sinkt das Barometer bei östlichen, steigt bei westlichen Winden, ganz so wie Dove es aus den Pariser Beobachtungen hergeleitet hatte: «

- 13) Nordamerika. Im Staate Missouri durchläuft der Wind in steten Wiederholungen innerhalb 10 bis 20 Tagen alle Striche des Horizontes, und zwar immer in der Folge, dass er von O. durch S. nach West und durch Nord nach Ost geht. Duden 1), welcher diese Bemerkung mittheilt, fügt hinzu, dass er nie einen durchgehenden entgegengesetzten Lauf bemerkt habe.
- 14) Deutschland. Schübler 2) sagt: "Die Drehung der Winde erfolgt in Deutschland häufiger in der Ordnung von S. durch SW. W. NW. N. NO. O. und SO. als in der entgegengesetzten Ordnung von S. durch SO. O. NO. u. s. w.

Von diesen directen und indirecten Beobachtungen gehe ich zu den strengeren, aus der Berechnung der mittleren Bewegungen der meteorologischen Instrumente folgenden Beweisen. Die Berechnung der thermischen und barometrischen Windmittel ergiebt nämlich, dass die Windrose zwei Pole des Druckes und der Wärme hat, d. h. dass es zwei einander nahe gegentiberliegende Punkte in

<sup>1)</sup> Reise nach den westlichen Staaten Amerikas, S. 200.

<sup>2)</sup> Grundsätze der Meteorologie in näherer Beziehung auf Deutschland. 1831. S. 28.

derselben giebt, an deren einem es am kältesten ist und an welchem das Barometer am höchsten steht, an deren anderem es am wärmsten ist und an welchem das Barometer am tiefsten steht. Von dem Maximum des Drucks zum Minimum desselben, eben so vom Maximum der Wärme zum Minimum derselben, nehmen die barometrischen und thermischen Windmittel ununterbrochen ab. Der erste Punkt fällt in die Nähe von NO., der andere in die Nähe von SW. Geht man nun von SW. durch W. bis NO., so nehmen die mittleren Thermometerstände ab, während die mittleren Barometerstände wachsen; geht man weiter von NO. durch O. bis SW., so nehmen die mittleren Thermometerstände zu, während die barometrischen Mittel abnehmen. Was in den thermischen und barometrischen Windmitteln sich zeigt, muß auch in dem Uebergange derselben in einander, d. h. in den mittleren thermischen und barometrischen Veränderungen, hervortreten, und zwar sowohl unter der Voraussetzung einer veränderlichen als der einer gleichbleibenden Drehungsgeschwindigkeit (diese Ann. Bd. XXXI S. 473). Da nun aber die Elasticität des Wasserdampfes in Beziehung auf ihre Vertheilung in der Windrose sich genau an die thermische Windrose, der Druck der trocknen Luft aber sich genau an die barometrische Windrose anschließt, so folgt, dass sich die Veränderungen des Druckes der trocknen Luft und des Barometers gerade umgekehrt verhalten, als die Veränderungen der Temperatur der Luft und der Elasticität des in ihr enthaltenen Wasserdampies. Nimmt man nun als nothwendige Folge der früheren theoretischen Betrachtungen an, dass der NW. dieselbe Rolle auf der südlichen Halbkugel spielt, als der SW. auf der nördlichen, ein SO. dort, hier einem NW. entspricht, so folgt:

A) Mittlere Veränderungen der meteorologischen Instrumente.

Nördliche Halbkugel.

- Das Barometer fällt bei O., SO. und Südwinden, geht bei SW. aus Fallen in Steigen über, steigt bei W., NW. und Nordwinden, und geht bei NO. aus Steigen in Fallen über.
- 2) Das Thermometer steigt bei O., SO. und Südwinden, geht bei SW. aus Steigen in Fallen über, fällt bei W., NW. und Nordwinden, und geht bei NO. aus Fallen in Steigen über.
- 3) Die Elasticität des Wasserdampfes nimmt zu bei O., SO. und Südwinden, ihre Zunahme geht bei SW. in Abnahme über, sie nimmt ab bei W., NW. und Nordwinden, bei NO. geht ihre Abnahme in Zunahme über.
- 4) Der Druck der trocknen Luft nimmt ab bei O., SO. und Südwinden, seine Abnahme geht bei SW. in Zunahme über, er nimmt zu bei W., NW. u. Nordwinden, bei NO. geht seine Zunahme in Abnahme über.

Südliche Halbkugel.

- Das Barometer fällt bei O., NO. und Nordwinden, geht bei NW. aus Fallen in Steigen über, steigt bei W., SW. und Südwinden, und geht bei SO. aus Steigen in Fallen über.
- 2) Das Thermometer steigt bei O., NO. und Nordwinden, geht bei NW. aus Steigen in Fallen über, fällt bei W., SW. und Südwinden, und geht bei SO. aus Fallen in Steigen über.
- 3) Die Elasticität des Wasserdampfes nimmt zu bei O., NO. und Nordwinden, ihre Zunahme geht bei NW. in Abnahme über, sie nimmt ab bei W., SW. und Südwinden, bei SO. geht ihre Abnahme in Zunahme über.
- 4) Der Druck der trocknen Luft nimmt ab bei O., NO. und Nordwinden, seine Abnahme geht bei NW. in Zunahme über, er nimmt zu bei W., SW. u. Südwinden, bei SO. geht seine Zunahme in Abnahme über.

Das Gemeinsame beides Hemisphären besteht also darin, dass die Veränderungen der meteorologischen Instrumente bei Ostwinden in der nördlichen Halbkugel dieselben sind, als bei Ostwinden in der südlichen. Dasselbe gilt von den Westwinden. Der Unterschied beider Halbkugeln ist nur quantitativ bei NW., NO., SW. und SO. Winden, hingegen qualitativ bei Nord- und Südwinden, d. h. die Veränderungen der meteorologischen Instrumente sind im Mittel in der nördlichen Hemisphäre am größten bei NO. und SW. Winden, am kleinsten (durch Compensation der entgegengesetzten Bewegungen) bei NO. und SW. Winden; in der südlichen Hemisphäre bei NW. und SO. Winden (durch Compensation der entgegengesetzten Bewegungen) am kleinsten, hingegen am größten bei NO. und SW. Winden. Die Veränderungen bei Nordwinden in der nördlichen Halbkugel sind aber, dem Zeichen nach, verschieden von den Veränderungen bei Nordwinden in der südlichen Halbkugel, unter gleichen klimatischen Bedingungen aber der Größe nach gleich in beiden. Steigt also auf der nördlichen Erdhälfte ein Instrument bei Nord: so fällt es bei Nord in der südlichen und umgekehrt. Dasselbe gilt von den Südwinden.

Die Beweise der oben angeführten Sätze für die nördliche Halbkugel sind zerstreut in einzelnen Abhandlungen gegeben worden, ich stelle sie daher zu besserer Uebersicht hier noch einmal kurz zusammen. Die Bestätigung oder Widerlegung der für die südliche Halbkugel gegebenen Sätze muß bis zur Bekanntmachung von Beobachtungsjournalen aus derselben verschoben werden.

(+) bedeutet Steigen, (-) bedeutet Fallen.

<sup>1)</sup> Das Barometer fällt bei O., SO. und Südwinden, geht bei SW. aus Fallen in Steigen über, steigt bei W., NW. und Nordwinden, und geht bei NO. aus Steigen in Fallen über.

		P <sub>a</sub>	ris.	Denzig.	London.
		5 Jahre.	10 Jahre.	15 Jahre.	3 Jahre.
•	sw.	+0 <sup>mm</sup> ,1200	— <b>0</b> <sup>∞</sup> ,2079	_0";088	0".023
	WSW.			+0 ,157	
	W.	+1 ,0788	-1-0 ,9992	4.0 ,059	4-0 .011
	WNW.	1679, 1-	+1 ,3622	+0 ,483	,
	NW.	-1 ,2153	+1 ,1573	+0 ,491	.+-0 ,032 °
	NNW.	1060, 1+1	+1 ,3714		
	<b>N.</b>	4746, 0-	+0 ,2941	+0,375	<b>+</b> 0 ,049
	NNO.	-0 ,1140	-0 ,1633	+0 ,076	
	NO.	-0 ,1414	-0 ,2329	+0 ,311	<b>0 ,018</b> `
	ONO.	<b>-0</b> ,7890	1 ,1633	-0 ,097	
	Ο.	-1 ,0911	-1 ,2702	-0,078	-0 ,012
	OSO.	_1 ,2999	-1 ,3935	-0,022	I
	SO.	1 ,2090	_1 ,1704	-0 ,122	0 ,049
	SSO.	-0 ,6924		-0 ,386	
	' <b>S.</b>	1 ,0057	_1 ,1350	-0,515	-0 ,048
	SSW.		1306, 1—		
					-

Die Veränderungen in Paris sind in Millimeter für 12 Stunden berechnet, in den ersten 5 Jahren ist die Windesrichtung die Mittags beobachtete, in den letzten 5 Jahren die mittlere des ganzen Tages. Die Danziger Beobachtungen sind Veränderungen in 16 Stunden in Pariser Linien ausgedrückt, die Londner in englischen Zollen von Morgen bis Abend, ohne nähere Angabe der Beobachtungsstunde. Die in Danzig unerhebliche Correction für die tägliche Veränderung ist weggelassen.

Die Größe derselben ist in Paris für die Morgenund Abendbeobachtung

a) Die Unabhängigkeit der Erscheinung von der täglichen Periode geht daraus hervor, dass die davon abhängige Bewegung in den Beobachtungen von Paris und London durch Anbringen mit entgegengesetzten Zeichen eliminirt ist. In Danzig folgt diese Unabhängigkeit (Ann. Bd. XXXI S. 477) daraus, dass die Veränderungen von 6 Uhr Morgens bis 10 Uhr Abends vollkommen in Be-

ziehung auf das Zeichen ühereinstimmen mit den Veränderungen von 10 Uhr Ahends, his 6 Uhr Morgens,

b) Die Unabkängigkeit von der jährlichen Periode geht aus der folgenden Tafel bervor, welche die Bewar gungen in 12 Stunden aus 10jährigen Perisor Beobachtungen für die acht Hauptstinde enthält:

		allen.	leutet F	(-) bedeutet Steigen, (+). bedeutet Fallen.	Steigen,	edcutet :	<u>q</u> ()	•.	
0,286	+0.233 +1.270+1.170 +1.135 +0.208 -0.999 -1.157 -0.294  0.286	_1,157	-0,999	+0,208	+1,135	+1,170	+1,270	+0,233	Jahr 7
0,233	-1,208	2,013	-1,808	+0,250 $+0,182$ $+0,982$ $+2,333$ $-0,120$ $-1,808$ $-2,013$ $-1,208$	+2,333	+0,982	+0,182	+0,250	December
0,202	-2,085	-1,656	-0.796	-1,238 + 0,269 + 1,034 + 1,440 + 0,310 - 0.796 - 1,656 - 2,085	+1,440	+1,034	+0,269	-1,238	November
0,249	-1,639	-0,928	-0,438	-0.046 + 1.273 + 0.381 + 0.419 - 0.188 - 0.438 - 0.928	+0,419	+0,381	+1.273	+0.046	October
0,366	-0,053	-0,324	-1,732	+0,251	+0.361	+0.454 + 1.515 + 1.707 + 0.361 + 0.251	+1.515	+0,454	September
0,525	-0,566	-0.518 - 0.566	-1,065	_0,550	+1,333	+0.221 + 0.721 + 0.775 + 1.333 - 0.550	+0.721	+0.221	August
0,390	-0.144	-1,477	-0,762 $-1,477$ $-0,144$	-0.036	+1,117	+0.944 + 2.144 + 1.081 + 1.117	+2,144	+0.944	Juli
0,346	+0,020	-0.080 + 0.020	-0,718		+1,999	+1,509	+1.276	+0.480	Juni
0,343	-0,486 $-0,321$ $+0,478$	-0.321	-0,486	-0,449	+0,979	-0.267 + 2.640 + 1.299 + 0.979 - 0.449	+2,640	-0.267	Mai
0,492	-0,291	-1,671	-0.863	-0,659	+0,274	+0.317 + 1.156 + 1.301 + 0.274 - 0.659	+1.156	+0.317	April
0,377	-0,964	2,869	-1,058	+0.129 + 0.842 + 1.956 + 1.750 + 1.004 - 1.058 - 2.869 - 0.964	+1,750	+1,956	+0.842	+0.129	März
0,596	+0,129	-1,506	-1,040	0.365 - 0.627 + 1.273 + 0.057 + 1.104 - 1.040 - 1.506 + 0.129	+0.057	+1,273	-0.627	-0.365	Februar
0,409	-0,684	2,842	-1,400	-0.259 + 1.336 + 1.081 + 1.141 + 0.641 - 1.400 - 2.842 - 0.684	+1:141	+1.081	+1.336	-0.259	Januar
Correction	N	NVV.	W. NW.	SW.		SO.   S.	0.	NO.	f.

Bestimmungen für Dannig übereinstimmend zu machen

eränderungen in Millimeteri

Die unter der vorigen Tafet angeführte Berechnung für Danzig findet sich Annal. Bd. XXXI S. 468.

Es ist aber bekannt, das die mittlere Windesrichtung innerhalb des Jahres eine periodische Veränderung erleidet, welche aus der folgenden Tafel anschaulich wird, wo die nach der Lambert'schen Formel berechneten Winkel von Süd als Nullpunkt nach West gezählt sind:

·	París.	Danzig.	Paris.	D'anzig.
Januar	690	50° 24'-	wsw.	sw.
Februar '	50 57	60. 19	SW.	wsw.
März	86 17	84, 20	W.	w.
April .	109 27	120 53	WNW.	WNW.
Mai .	61 42	141 30	WSW.	NN W.
Juni ,	118 49	188 29	WNW.	NW.
Juli	89 56	107. 22	w.	WNW.
August	90 18	82 43	W.	W.
September:	-66 53	.71 46	wsw.	wsw.
October	22 45	37 16	SSW.	SW.
November ·	52 32	54 47	SW.	SW.
December	40 1	48 1	SW.	SW.

Aus der Verbindung der Ergebnisse dieser beiden Taseln solgt, dass in den Barometerveränderungen sich aussprechende Drehungsgesetz des Windes unabhängig ist von den Veränderungen der mittleren Richtung desselben.

- c) Die Unabhängigkeit des Drehungsgesetzes von den Unterschieden der jährlichen mittleren Windestichtungen einzelner Orte wird dann erst streng nachzuweisen seyn, wenn man für viele Orte ähnliche Untersuchungen besitzen wird. Der größte Unterschied unter den überhaupt oben erwähnten Beobachtungsorten beträgt in Beziehung auf die mittlere Windesrichtung 30 Grad.
- d) Das Steigen und Fallen des Barometers bei den verschiedenen Winden hängt so innig mit der mittleren Vertheilung des atmosphärischen Druckes in der Windrose (der sogenannten barometrischen Windrose) zusam-

men, dass, wenn zwei Maxima und zwei Minima in derselben vorkommen, auch bei den Zwischenwinden ein zweimaliges Steigen und zweimaliges Fallen beobachtet wird (Annal. Bd. XXXI S. 478). Doch muss dabei bemerkt werden, dass solche Anomalien viel eher in dem Steigen und Fällen verschwinden, als in den mittleren barometrischen Werthen der Winde (Ann. Bd. XI S. 556). Den Einsluss des Windes auf die während desselben beobachteten barometrischen Mittelstände einräumen, d. h. das Vorhandenseyn einer barometrischen Windrose anerkennen, die Existenz des Drehungsgesetzes aber läugnen, heist daher: das undeutlich sich aussprechende Phänemen zugeben, das deutlich sich darstellende aber verwersen.

2) Das Thermometer steigt bei O., 80. und Südwinden, geht bei SW. aus Steigen in Fallen über, fällt bei W., NW. und Nordwinden, und geht bei NO. aus Fallen in Steigen über.

Fünfjährige Pariser Beobachtungen (1816 bis 1820) geben in 6 Stunden:

<b>S.</b>	—0,36 C.	N.	+0,06 C
SSW.	-0,15	NNO.	+0,22
<b>SW</b> .: "	0,62	NO.	+0,61
.wsw.	0,78	ONO.	:- <b>-</b> 0,93
$\mathbf{W}_{k}$ .	0,76	О.	4-0,79
WNW.	-1,29	OSO.	-+-2,36
NW.	-0,13	so.	+1,37
NNW.	<b>—0,50</b>	SSO.	+-0,89

- (+) bedeutet Steigen, (-) bedeutet Fallen.
- 3) 4) Dass sich die Veränderungen des Druckes der trocknen Lust wie die barometrischen, die Veränderungen der Elasticität des Wasserdampses hingegen wie die der Temperatur verhalten, geht aus folgender Tasel hervor, welche aus den Beobachtungen derselben Jahre abgeleitet ist, als die barometrischen von London:

	Trockne Luft.	Elastigität d. Dampfes.
w.	+0",011 E.	0",000 E.
NW.	+0,039	-0,007
<b>N.</b>	+0,068	0,014
NO.	+0,023	0,005
0.	-0,002	0,010
SO.	-0,055	+0,006
S.	.—0,050	+0,004
SW.	-0.025	+0,002

(十) bedeutet Zunahme, (一) bedeutet Abnahme.

## B. Hydrometeore.

In drei in diesen Annalen befindlichen Abhandlungen. nämlich: "über den Zusammenhang der Hydrometeore mit den Veränderungen der Temperatur und des Barometers « (Bd. XIII S. 305), "über das Gewitter" (Bd. XIII S. 419), und » einige Bemerkungen über den Regen « (Bd. XXXI S. 541), habe ich specielt nachgewiesen, dass die von der Windesrichtung abhängigen atmosphärischen Niederschläge, in welcher Form sie auch auftreten, ob als Regen, Graupel oder Schnee, ob von elektrischen Entladungen begleitet oder nicht, nichts anderes als eine nothwendige Folge des Drehungsgesetzes sind. Da keine Veranlassung vorhanden ist, die dort aufgestellten Sätze zu modificiren, da diese vielmehr unmittelbar auf die stidliche Halbkugel ausgedehnt werden können, wenn man auf derselben die von SO. nach NW. gezogene Linie als Scheidelinie der West- und Ostseite betrachtet, so scheint mir eine Wiederholung des dort Gegebenen hier unnöthig.

# C. Die einander abwechselnd verdrängenden Ströme.

Besonders im Winter, der Zeit, wo wegen der gröseren Temperaturdifferenzen der nördlich und südlich von dem Beobachtungsorte gelegenen Gegenden alle Witterungserscheinungen fast nur durch die Winde bedingt sind, habe ich durch Vergleichung der unten beobachteten Windesrichtung mit dem Zuge der höheren Wolken und der Richtung der Streisen des Cirrus gefunden, dass bei SW. und NO. Winden die untere Winderrichtung auch dem Zuge der höchsten Wolken entspricht, dass hingegen bei W. und NW., bei O. und SO. die Richtung der Windfahne und der tieferen cumulusartigen Wolken rechtwinklig auf der oberen Windesrichtung ist. Ausserdem habe ich bemerkt, dess, wenn nach einem barometrischen Minimum bei SW. der Wind sieh nach Westen wendet und nach Norden herungeht, dunkle gebirgsartige Cumulostrati vom Westhorizont beraufrükken, voz welchen unmittelbar ein kalter Wind herweht, welcher das Barometer erhebt, und im Winter mit dichtem Schneegestöber, im Frühling mit Graupelschauern, im Sommer mit Blitzschlägen verbunden ist. Diese Erscheinung wiederholt sich gewöhnlich sehr häufig, während der durch die Zwischepräume der unteren Wolkenmassen in den oberen Luftrezionen eichtbare Cirrus ungestört in seiner Richtung von SW. nach NO. stehen bleibt; mit jedem neuen Niederschlage steigt das Barometer sprungweise, doch rückt die untere Wolkenbildung immer höher hinauf; endlich bricht die Wolkendecke; eben so verschwindet, bei raschem Durchgange der Windfahne durch N. nach NO., oben der Cirrus. In NO. bleibt die Windsahne stehen, der Himmel ist vollkommen heiter, und das Barometer, so wie die Kälte, haben ihr Maximum erreicht. So wie das Barometer zu fallen anfängt, erscheinen auf dem dunkeln Himmelsgrunde feine Cirri in der Richtung von S. oder SW. nach N. oder NO., welche sich immer mehr zu jenem weisslichen Ueberzuge verdichten, welcher der Bildung von Höfen um Sonne und Mond vorzüglich günstig ist, die daher mit Recht als ein Anzeichen schlechten Wetters angesehen werden. Die Windsahne zeigt mit fallendem Barometer O. und SO., also rechtwinklig auf die Richtung des Cirrus. Sind Gumuli in: den unteren: Gegenden der Atmosphäre, so werden sie allmälig von dem sichtbar herabkommenden Cirrus aufgenommen, und häufig regnet es dann im Winter, während unten der Boden noch hart gefroren ist Durch S. geht die Windfahne rasch hindurch, es regnet wie gewöhnlich mit atürmischem S.W.

Aus diesen Beobachtungen schließe ich:

Dass es zwei einender entgegengesetzte Winde giebt, welche durch die ganze Atmosphäre hindurchwehen.

Diese Winde nenne ich Luftströme, und zwar den einen den nördlichen, den andern den südlichen. den früher angeführten Beobachtungen folgt, dass die Erscheinungen der Westseite ein Uebergang des südlichen Stromes in den nördlichen sind, und zwar geschieht das Verdrängen des südlichen Stromes durch den nördlichen zuerst in den unteren Gegenden der Atmosphäre, dann auch in den oberen. Die Erscheinungen der Ostseite hingegen sind ein Uebergang des nördlichen Stromes in den südlichen, und das Verdrängen des nördlichen Stromes durch den südlichen geschieht zuerst in den oberen Gegenden der Atmosphäre, dann auch in den unteren. Westliche und östliche Winde haben daher beide häufig über sich südliche, aber mit dem Unterschiede, dass bei Westwinden die obere Windesrichtung durch die untere, bei Ostwinden die untere durch die obere verdränet wird.

Die aus der Wärmedifferenz beider Ströme hervorgehende Verschiedenheit der Dichtigkeit ihrer Luftmassen ist der Grund dieser Erscheinung.

Je rascher sie einander verdrängen, desto stärker werden die Niederschläge während des Ueberganges des einen in den andern seyn. Damit der südliche wärmere Strom den schwereren nördlichen verdrängt, muß seine Intensität bedeutend seyn. Je größer dieselbe ist, desto größer wird auch der Unterschied der Rotationsgeschwindigkeiten der nach einander von ihm berührten Orte. Daraus folgt:

Der Wind springt zwischen S. und W. auf der nördlichen Halbkugel viel häufiger zurück als zwischen N. und O., und desto öfter, je heftiger es stürmt.

Hat aber der südliche Strom eine Zeit lang einseitig an einem Orte geherrscht, und wird er endlich durch den kälteren und deswegen dichteren Polarstrom verdrängt, so geschieht diess mit großer Hestigkeit. Hestige Stürme gehen daher von SW. durch W. in NW. über. Erst wenn der Wind N. und NO. wird, legt sich seine Hestigkeit.

Die Extreme der meteorologischen Instrumente fallen nicht auf N. und S., sondern mehr auf NO. oder O., und SW. oder W. Denn da z. B. der NO. eigentlich ein Nord ist, welcher aus nördlichern Gegenden herkommt, als der N., so wird er kälter, trockner und schwerer seyn als dieser u. s. f. Der individuelle Charakter einzelner Perioden ist durch diese Ströme bedingt. Ein Befinden im südlichen Strome (ein Vorwalten von SW. und W. Winden) bringt milde Winter und kühle Som- . mer mit häufigen und mächtigen Niederschlägen, ein Befinden im nördlichen Strome hingegen kalte Winter und heisse Sommer mit großer Trockenheit. Im ersten Falle nämlich tritt die rasch dem Pole zuströmende warme Aequatorialluft in immer höhere Breiten, ihre Dampfcapacität wird fortwährend vermindert, und so verliert sie in immer erneuerten Niederschlägen ihren Wasserdampf. Im zweiten Falle bingegen kommt die kalte Luft des ruhig sliessenden nördlichen Stromes allmälig in immer niedere Breiten, ihre Dampfcapacität wird fortwährend erhöht, und während der Dauer dieses Stromes bleibt. wie beim NO. Passat, der Himmel heiter.

Begegnen die beiden Ströme einander nicht unter einem größeren oder kleineren Winkel, sondern liegen sie bei dem Zusammentressen einander gerade gegenüber, so stauen sie einander ost längere Zeit. Haben die Ströme keine bedeutende Intensität, so entsteht an der Stelle interest

des Zusammentressens, besonders im Herbet und Winter, ein dichter Nebel, der ost plötzlich verschwindet und wieder erscheint, je nachdem nämlich der Beobachtungsort in den nördlichen, Strom, oder an seine südliche Grünze gelangt. Ist der südliche Strom von bedeutenter Hestigkeit, so sließet er an dem widerstehenden nördlichen Strom in die Höhe, und herrscht in der Höhe der Atmosphäre, während in ihren unteren Theilen Windstille ist. Das hier beobachtete barometrische Minimum sindet seine Erklärung dann in den in südlichen Gegenden herrschenden surchtbaren Stürmen. Barometrische Maxima entstehen durch ein Ausstauen des nördlichen Stromes an dem widerstehenden südlichen.

Es leuchtet ein, dass, da ein so bervorgebrachtes Gleichgewicht kein dauerndes seyn kann, barometrische Maxima und Minima in der Regel nahe an einander liegen, solche Unregelmässigkeiten überhaupt erst nach mehrfachen Schwankungen sich ausgleichen werden.

Werden durch ein im Süden gelegenes Hochland die Aequatorialströme abgehalten, so wird der ruhige und trockne Luftsee solcher Gegenden hauptsächlich nur bewegt werden durch die hineinschlagenden Welfen der die Parallelen durchlaufenden West- und Ostwinde. Es ist außerdem klar, daß die Anzahl der Ostwinde hier zunehmen wird, während die Anzahl der westlichen abnimmt. Der Spielraum der barometrischen Oscillationen solcher Gegenden kann nur gering seyn.

Die Nothwendigkeit des Entstehens der Aequatorialströme in der gemäßigten Zone ist in einer früheren Abhandlung über Moussons und Passat bereits besprochen
worden. Die Häufigkeit der SW. Winde in Vergleich
mit den südlichen Winden ist ein Beweis, dass die Aequatorialströme, wo sie an der Oberstäche zuerst beobachtet werden, nicht entstanden seyn können, sondern von
Oben herabkommen. Auch hat für diese von Halley
ausgesprochene Ansicht Hr. v. Buch so übersteugende, auf

Beobachtungen am Pic von Tenerissa sich stützende Gründe angestührt, dass sie sast von allen Natursorschern angenommen worden ist. Die aus der Constanz der Rotationsgeschwindigkeit der Erde gesolgerte Nothwendigkeit solcher westlichen Winde ist neuerlich von dem jüngeren Herschel aber so anschaulich dargestellt worden, dass es am passendsten ist, sie mit den Worten des Verfassers hier anzusühren.

The constant friction thus produced between the earth and atmosphere in the regions near the equator must (it may be objected) by degrees reduce and at lenght destroy the rotation of the whole mass. It is easy to see, in the present case, where and how the compensation takes place. The heated equatorial air, when at lenght it returns to the surface, in its circulation, which it must do more or less in all the interval between the tropics and the poles, it will act on it by its friction as a powerfull south-wind in the northern hemisphere, and a north-west in the southern, and restore to it the impulse taken up from it at the equator.

Die in dieser Abhandlung entwickelte Ansicht über die Windverhältnisse der gemäßigten Zone beseitigt, wenn ich nicht irre, den gegen die Theorie der Passate erhobenen Einwurf, daß der Einfluß der Rotation der Erde dort nicht so bedeutend seyn könne, weil er in höheren Breiten noch stärker seyn müßte als zwischen den Tropen. Der Einwurf ist in der That keiner, denn ich glaube gezeigt zu haben, daß das, was verlangt wird, wirklich existirt. Auch wird man sich leicht davon Rechenschaft geben, warum, wenn wir vom südlichen Europa in das nördliche übergehen, die westlichen Winde immer mehr auf Kosten der südwestlichen vorwalten.

Für die unter C angeführten Sätze finden sich Belege in meinen früheren Abhandlungen. Sie würden sich noch bedeutend vervielfältigen lassen, was mir nicht nöthig scheint. II. Das Blitzrad, ein Apparat zu rasch abwechselnden galvanischen Schließungen und Trennungen; von Dr. Neeff in Frankfurt am Main.

Die Wirkungen des Schließens und Trennens galvanischer Ketten sind bekannt. Wenig gekannt aber sind die Wirkungen rascher Abwechslungen, wodurch in einer kurzen Zeit eine große Menge solcher Schließsungen und Trennungen sich folgt; nur bei den Maschinen, welche eine schnelle Folge magneto-elektrischer Effecte bezwecken, hat man den Gyrotrop eine solche Einrichtung gegeben. Es lassen sich aber auf diesem Wege höchst interessante Erscheinungen hervorbringen, ja es eröffnen sich ganze Reihen neuer Untersuchungen. Ich werde einige derselben mittheilen, zuvor aber den Apparat beschreiben, den ich zu diesem Behuf construirt habe. Ich nenne ihn das Blitzrad, und werde späterhin diesen Namen erklären. (Siehe Taf. IV Fig. 3, 4 und 5.)

Eine horizontale Kupferscheibe, 1 ! Pariser Linie dick. 6 1 Zoll im Durchwesser, ist auf einer, in ihrer Mitte unten aufgelötheten, verticalen kupfernen Axe diehbar; die Axe ist 3 bis 4 Linien dick, 3 Zoll 2 Linien hoch; ein Messingbügel hält sie in ihrer Richtung, welcher in einem 7 Zoll haltenden viereckigen hölzernen Brett befestigt ist. In der Mitte hat dieses Brett eine Vertiefung, mit Kupfer ausgefüttert, worin die konisch zugespitzte Axe sich dreht, und in welche etwas Quecksilber gegossen werden kann, um die Scheibe mit dem einen Pol eines Elektrometers in Verbindung zu setzen. Am Rande der Scheibe sind 36 Oeffnungen in der Scheibe angebracht, welche in der Richtung der Radien 10 Linien lang und 3 bis 4 Linie breit sind. Diese Oeff-

nun-

nungen werden mit Holz, Glas, Porcellan, oder einer anderen isolirenden Substanz ausgefüllt. Zwischen ihnen befinden sich die schmäleren Fortsetzungen der Scheibe, die' wir Kupferbrücken nennen wollen. Nabe an der Mitte der Scheibe ist ein Knopf, zum Drehen derselben.

Man sieht, dass wenn man einen Metallstreifen, der mit dem anderen Pol des Elektromotors verbunden ist. unter irgend einem Winkel an den durchbrochenen Rand der Scheibe hält, diebe beim Umdrehen bald mit dem eingelegten Isolator, bald mit der 2 bis 2½ Linien breiten Kupferbrücke, die zwischen den Oeffnungen durchgeht, unter dem Entladungsstreisen weggleitet, und dass folglich bei jeder Umdrehung die Kette 36 Mal geschlossen und getrennt wird.

Zu diesem Zweck ist ein 7 Linien breiter, ½ Linie dicker Kupferstreif seitwärts angebracht, durch ein Loch auf einem Stifte ruhend mit dem einen Ende, mit dem anderen umgebogenen auf der Scheibe. Es ist eine Vertiefung in diesen Streifen eingetrieben, um einen Quecksilbertropfen aufzunehmen, zur Verbindung mit dem andern Pal.

Man kann das Rad in einer Secunde begiem bis zu vier Malen, auch etwas darüber umdrehen, so dass in der Secunde bis etwa 160 Schliessungen und eben so viele Trennungen möglich sind, also bis 10000 in einer Minute. Begehrt man noch großere Geschwindigkeit, so lässt sie sich durch eine Schnur ohne Ende bewirken. für die eine Spule unter der Kupferscheibe an einer Holzunterlage angebracht ist. Doch habe ich zu meinen bisherigen Versuchen nie ein sehr schnelles Umdrehen bedurft, vielmehr eine Geschwindigkeit von 70 bis 80 Abwechslungen in der Secunde bis jetzt am vortheilhaftesten gefunden.

Anfangs beabsichtigte ich ein vertical laufendes Rad mit senkrechten Querstreifen am Umkreise; die Idee einer horizontalen Stellung, wodurch die Construction ver-23

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Digitized by Google

einfacht wird, und der Ausfüllung der Zwischenräume durch einen Isolator, wodurch das Klappern vermieden wird, verdanke ich einem Mitglied unsers physikalischen Vereins, Hrn. J. P. Wagner.

Ich komme nun auf die Anwendung des Blitzrades.

I. Im Jahr 1833 äußerte dal Negro, Professor der Physik in Padua: Der Trennungsfunke einer Voltaschen Kette rühre, zum Theil wenigstens, von Magnetelektricität her, und sey daher stärker, wenn der Leitungsdraht eine Spirale um eine Eisenstange bilde (Annali delle scienze, 1833, März und April. — Biblioth. univ. 1833, Juill. et Août).

Dieser treffende Gedanke brachte mich auf die Idee: man könne dann diesen Trennungsfunken durch den menschlichen Körper auffangen, indem man durch Handleiter die Verbindung der Spirale mit dem Elektromotor trenne. Ich schrieb mir diess als Notiz nieder, versäumte aber den Versuch anzustellen. Im folgenden Jahre machte William Jenkins diesen Versuch, wie Faraday ihn beschreibt (Poggend. Annalen, 1835 No. 2). Es wird aber dabei die Idee dal Negro's nicht erwähnt; obgleich diese unstreitig der Grundgedanke dieser schönen Entdeckung war. Eine Drahtspirale nämlich, welche an ihren Enden in Kupfercylinder ausläuft, um die Berührungssläche zu vergrößern, wird beim Jenkins'schen Versuch mit salznassen Händen an diesen Handleitern angefasst, die Kette damit geschlossen, und beim Trennen der magnetelektrische Schlag durch die Hände aufgenommen, welcher nur dann merklich erfolgt, wenn eine Eisenstange in der Spirale ist. Offenbar übernimmt hier die Spirale zweierlei Functionen: zuerst dient sie als schließender Leiter, das Eisen zu magnetisiren, sodann beim Trennen, wo sie aufhört, für die primäre Kette zu functioniren, übernimmt sie die Leitung der Magnetelektricität, welche in conträrer Richtung von dem Elektromagnet ausgeht, in dem Augenblick, wo dieser magnetisch zu seyn aufhört. Dieser magnetelektrische Rückschlag dauert nur ein untheilbares Zeitmoment, während der elektromagnetische Strom permanenter Natur ist; dagegen ist dort eine concentrirte Kraft, welche selbst schlechte Leiter zu durchdringen taugt, hier aber, hei dem primären Strom, fehlt. Faraday, nennt diesen merkwürdigen Wechsel treffend eine »Verwandlung der elektrischen Quantität in Intensität. «

Diese Art, Magnetelektricität hervorzubringen, unterscheidet sich vortheilhaft von anderen; es bedarf dazu nur Einer Spirale; besonders aber ist der Umstand günstig, dass man es nur mit Einer Richtung der Elektricität zu thun hat, nämlich mit der der Trennung; während man bei anderen Apparaten, wo sie mit der Richtung des Schließungseffects abwechselt, gyrotropischer Vorrichtungen bedarf.

So kam ich auf den Gedanken, den in Rede stehenden Apparat zu construiren, um eine fortdauernde magnetelektrische Thätigkeit zu bewirken.

Seine Wirkung entsprach vollkommen meiner Erwartung. Setzt man das eine Ende einer um Eisen gewundenen Spirale mit dem einen Pole der Voltaischen Kette in Verbindung, das andere Ende mit dem Entladungsstreifen des Blitzrades, welches seinerseits mit dem anderen Pole der Kette communicirt, verbindet sodann Quecksilbergefässe mit den Enden der Spirale, und taucht in diese irgend einen tauglichen Zwischenkörper von niederer Leitungsfähigkeit, so erfährt dieser, beim Drehen des Rades, eine Reihe von magnetelektrischen Entladungsschlägen, welche eine zwar geringe Quantität, aber eine große Intensität haben, gerade als ob die Eine große Voltaische Kette in viele kleine, zu einer Säule geordnete, zertheilt wäre. Zu solchen Zwischenkörpern sind zu rechnen: 1) ein Multiplicator von dünnem Draht:

Digitized by Google

2) ein feiner Platindraht, welcher glühend wird, wenn die Intensität der Vorrichtung hinreicht; 3) ein Wasserzersetzungsapparat oder andere elektrolytische Substanzen; 4) der menschliche Körper, welcher mit armirten Händen kräftige Schläge empfängt.

Aber nicht bloss für diese Art, Magnetelektricität zu erregen, sondern auch für jede andere, wobei, nach Farada y's und Pohl's Versuchen, statt eines Stahlmagneten ein Elektromagnet dient, ist das Blitzrad brauchbar; und es dürste wohl jeden bisher angewendeten gyrotropischen Apparat an Schnelligkeit der Abwechslungen übertreffen. Nur zu elektrochemischen Zwecken lästs sich alsdann diese Methode nicht verwenden, weil die Ankerspirale zwei entgegengesetzte Richtungen von Magnetelektricität giebt, die sich schwerlich hier durch einen Gyrotrop sondern lassen.

II. Eine andere Anwendung des Blitzrades, außer der so eben erörterten magnetelektrischen, ist die: durch seine Vermittlung in sehr kurzer Zeit eine große Anzahl von Schliessungs - und Trennungseffecten vielplattiger Säulen einen Zwischenkörper durchzucken zu lassen. Wir müssen nämlich, wenn irgend ein Leiter galvanisirt wird, drei Wirkungen unterscheiden. Zuerst den Schliessungsblitz, welcher bei Metallen als Funke erscheint, beim thierischen Nerven als zuckender Schlag; zweitens den Effect des stät fortwirkenden Stroms; drittens den Trennungsblitz beim Wiederöffnen der Kette. ser Dreifachheit sagt uns weder der Multiplicator noch der Wasserzersetzungsapparat das Mindeste. Metall und der Nerv belehren uns von dem Dasevn dieser höchst merkwürdigen, bis jetzt noch wenig untersuchten Verschiedenheit.

Es ist klar, dass, wenn man einen Zwischenkörper, z. B. menschliche Organe, nicht unmittelbar durch eine Voltaische Batterie galvanisirt, sondern durch die Umdrehungen des Blitzrades ihre Wirkung vermittelt, die Schließungs- und Trennungsblitze unverändert durch den Körper gehen, und zwar so vervielfacht, daß beide in einer Secunde bis zu 160 Mal sich wiederholen können. Dagegen wird der Effect des stät fortwirkenden Stroms, der zwischen den Extremen des Schließens und Trennens thätig ist, bedeutend geschmälert und unter die Hälfte herabgesetzt, weil die Summe der Unterbrechungen an ihm abgezogen wird. Wenn man daher einen Multiplicator als Zwischenkörper nimmt, und die Nadel beim Geschlossenseyn eine constante Ablenkung angenommen hat, so oscillirt sie beim Drehen des Rades auf eine Art, die eine Abnahme der unmittelbaren Wirkung auf weniger als die Hälfte anzeigt.

Die Benennung »Blitzrad, « und der Ausdruck, es vervielfache die Blitze eines Elektromotors, rechtfertigen sich wohl von selbst. Denn der Blitz ist ein elektrischer Funke, oder vielmehr (wie neulich Dove - Poggendorff's Annal. 1835, No. 6 - zeigte) eine Reihe elektrischer Funken im Großen. Die Funken beim Schliesen und Trennen galvanischer Ketten, so wie die magnetelektrischen Funken, sind daher nichts als Blitze im Der Schlag, den der menschliche Körper beim Schließen und Trennen empfängt, ist ein den Körper durchzuckender Blitz. Zwischen dem Schließen und Trennen ist der stät fortwirkende Strom inmitten: sein Effect wird durch die rotirende Scheibe vermindert, der Blitzeffect aber außerordentlich vermehrt. Es kommt zu diesen Motiven hinzu, dass bei der Anwendung sowohl der ' einfachen Kette als der Batterie, zwischen den Entladungsstreifen und der Kupferscheibe während den Umdrehungen beständig eine Menge von Funken aufblitzen, bis die Kraft des Elektromotors durch Wirkungsabnahme bedeutend nachlässt.

Ich komme nun zu den speciellen Versuchen. Ich habe deren, bei meiner beschränkten Zeit, erst wenige machen können; indem ich zwar den Apparat am 21. April erdacht, aber erst seit dem 9. August in Händen habe. Aber doch diese wenigen Versuche scheinen mir über einige Fragen neues Licht zu verbreiten, und mehr noch zu versprechen.

Zuerst etwas über die Art, wie der Galvanismus, durch das Blitzen vermittelt, den Gefühlssinn afficirt, und die irritable Faser, oder die motorischen Nerven erregt.

Man nehme eine Batterie von mässiger Stärke, und wenigen, z. B. 36 Plattenpaaren. In zwei Gefässe gielse man Quecksilber, und darüber ein wenig stark verdünnte Schweselsäure, oder auch blos letztere, wenn die Gefässe schon metallene sind. Diese Gefässe stehen nahe beisammen, doch ohne sich leitend zu berühren. tauche nun zwei Finger einer Hand (nur darf an den Fingern nicht die kleinste Verletzung seyn) in die Gefässe und schließe die Kette durch Verbindungsdrähte zuerst nur mit 12 Lagen. Man wird beim Schließen den Schlag fühlen; während des Geschlossenseyns nichts: beim Wiederöffnen der Kette (durch Wegnahme eines Verbindungsdrahts) den Trennungsschlag, welcher um desto merklicher ist, je kürzer das Geschlossenseyn gedauert hat, immer aber schwächer ist als der Schliefsungsschlag. Man merke sich genau diese Empfindungen. - Jetzt vermittle man die Verbindung eines Gefässes mit der Batterie durch das Blitzrad, dessen Entladungsstreif auf einem Isolator aufliegt. Man drehe langsam die Scheibe, so dass die Entladung geschieht, dann weiter, wieder auf einen Isolator. Die Empfindungen werden genau dieselben seyn, wie bei dem unmittelbaren Conflict mit der Kette. - Nun drehe man die Scheibe mit mässiger Geschwindigkeit um. Man wird in beiden Fingern (und wie gewöhnlich stärker am negativen Pol) eine ziemlich gleichmässig sortdauernde Reihe von rasch

sich folgenden Schlägen fühlen; da man, zumal wenn die Geschwindigkeit des Umdrehens nur allmälig gesteigert wird, entschieden als eine Folge von einzelnen appercipirt; welche aber als Gesammtesfect die Empfindung eines Singelns und Prickelns geben, genau wie eingeschlafene Glieder. - Man steigere die Lagenzahl auf 24. Die Gefühle werden dieselben seyn, nur heftiger, ja schmerzhaft. - Man ziehe endlich alle 36 Plattenpaare in den geschlossenen Kreis. Die Empfindungen sind abermals dieselben; aber der Schmerz steigt zum unerträglichen, besonders wenn das Rad nicht zu schnell in Umschwung versetzt wird. Es ist ein Dröhnen, das sich consensuell aufwärts fortpflanzt, ein Sausen, wie bei einer Art von Zahnweh, eine Einschnürung und Torsion der Nerven, die man zu empfinden glaubt, und die sich in eine wohlthuende Expansion auflöst, wenn man die Kette trennt. Bilden mehrere Personen, die sich die benetzten Hände reichen, eine Kette, so fühlen alle das Singeln in den Händen, nur gemindert. - Schließt man nun die 36 Lagen unmittelbar, ohne Vermittlung des Blitzrads, wiederholt man selbst diese Schließungen und Trennungen in langsamer Aufeinanderfolge, so wird man gewahr werden, wie gering diese Sensationen sind, in Vergleich mit denen der schnellen Succession, die das Blitzrad bewirkt.

Diese ungemeine Erhöhung des Totaleffects erklärt sich aus der Gewalt, womit die Blitze auf den menschlichen Körper wirken, während er gegen den Stromeffect weit weniger sensibel ist; desshalb dessen Verminderung nicht in Betracht kommt. Man darf dabei nicht übersehen, das bei irritablen Organen jeder Schließungsschlag eine Zuckung hervorbringt, jeder Trennungsschlag eine ähnliche; das folglich eine schnelle Folge dieser Abwechslungen eine beständige Oscillation von Contractionen und Expansionen in Nerven und Muskeln hervorruft, und das diese Oscillation bei einer weder zu ge-

ringen noch zu großen Geschwindigkeit ihr Maximum erreicht. Hier möge es genügen, diese Umstände angedeutet zu haben, sie verdienen aber gewiß nähere Untersuchung.

Ueberaus merkwürdig ist die Aehnlichkeit, ja Gleichheit, der Wirkungen des Blitzrads mit dem unmittelbaren Stromessect einer viel stärkeren Säule. Man nehme eine krästige Batterie von wenigstens 48 Lagen, und bediene sich zu Polarleitern cylindrischer Metallgefäße, die man mit Wasser füllt. Taucht man zwei unverletzte Finger einer Hand in diese Gefässe und schliesst damit 24 Lagen, so empfindet man während des Geschlossenseyns den Stromeffect bloss als ein beständiges, schmerzhaft stechendes, ätzendes Brennen an der eingetauchten Oberfläche, welches auch nachher noch eine geraume Zeit fortdauert. Wenn man aber 48 Lagen in die Kette zieht, so fühlt man dabei jenes hestige Singeln, welches sich ganz wie ein fortdauerndes Muskelzucken in höchst rascher Folge ausnimmt. Man kann statt Metallgefässe auch bloss zwei Wassertropfen nehmen, die man in einiger Distanz auf die Haut setzt und mit den Polardrähten schliesst. Ich habe diesen Versuch drei Vierteljahre vorher, ehe ich die Wirkungen des Blitzrads kennen lernte, gemacht, und sogleich das Gefühl für eine solche Succession einzelner Zuckungen erklärt. Hier haben wir also eine Discontinuität des Effects bei einem continuirlichen Strom. Eine Wirkung, die beim Blitzrade begreislich ist, weil sie hier auf unterbrochenen Impulsen beruht, ist schwer zu erklären, wo sie von einer stätig fortwirkenden Ursache herrührt. Dennoch sind beide Gefühle einander so ähnlich, dass man sie für identisch ansprechen muss. Der einzige Unterschied ist, dass der Effect sich beim Blitzrad durch Verminderung der Lagen beliebig schwächen lässt bis zur leisesten Empfindung, während beim stätigen Strom das Singeln erst dann beginnt, wenn bei hoher Säulenspannung das erwähnte

Brennen schon an sich mit heftigem Schmerz verbunden ist, so dass das Gefühl des Singelns von jenem sich nicht trennen lässt. - Will man die Discontinuität des Stromeffects erklären, so muss man entweder den Strom selbst für eine Reihe sehr schnell sich folgender elektrischer Entladungen der Erreger halten, oder annehmen, dass der Leitungswiderstand der Flüssigkeit oder des Organismus die Unterbrechungen der zeitlichen Succession bedinge, so dass nur in gutleitendem Metall ein stätiger Strom möglich sey. Statt diese Frage zu erörtern, die ein weites Feld der Untersuchung eröffnet, erinnere ich bier nur an-verwandte Erscheinungen: an die schon erwähnte Dove'sche Nachweisung der Discontinuität des Gewitterblitzes; an die Undulationen des Schalls und des Lichts; an Wheatston's Untersuchungen über die Geschwindigkeit elektrischer Entladung. (Poggend. Ann. 1835, No. 3) 4).

Wir kommen nun zu Versuchen mit den anderen Sinnorganen.

Bekanntlich vernimmt das Ohr die Schwingungen eines Körpers, wenn sie in einer Geschwindigkeit von mehr als 32 in einer Secunde auf einander folgen, als Ton. Diese Schwingungen sind anstoßende Wellen, und ihr Vernehmen als Ton ist ein Unduliren des Gehörorgans, das ihre Impulse leitend fortsetzt. Es wäre daher zu versuchen, ob elektrische Impulse, wenn sie in so schneller Succession das Gehörorgan treffen, es ähnlich afficirten, wie Schallwellen, und von ihm vermöge seiner specifischen Sensibilität als Töne vernommen würden, deren Höhe durch die Geschwindigkeit ihrer Aufeinanderfolge bestimmt würde. Das Blitzrad bietet die Möglichkeit dar, dieses Experiment zu bewerkstelligen. Ich leitete demnach einen mit ihm verbundenen Draht in das Ohr; aber der Versuch gelang mir nicht, indem bei ganz schwachen Intensitäten kein Resultat erfolgte, bei etwas stärkeren der Schmerz, den sie bewirkten, mir die

<sup>1)</sup> Vergl. auch Nobili in dies. Ann. Bd. XXXIII S. 550. P.

Fortsetzung unmöglich machte. Vielleicht aber gelingt der Versuch später dennoch durch irgend eine Modification. — Ritter behauptete bekanntlich, dass das Ohr, als schließendes Organ der Säule, während des Geschlossenseyns beständig einen bestimmten Ton vernehme, aufser dem bekannten Knistern. Beruht dieß nicht auf einer Täuschung, so findet es seine Erklärung in der mitgetheilten Erfahrung, dass die Batterie bei hoher Intensität nicht mehr durch einen stätigen Strom, sondern durch eine höchst rasche Reihenfolge einzelner Entladungen den organischen Körper durchzuckt.

Versuche mit dem Geruchsorgan gaben mir dasselbe negative Resultat.

Auch der Geschmack bot keine von der gewöhnlichen wesentlich verschiedene Reaction dar.

Die Lichtblitze, welche man bekanntlich beim Schliefsen und Trennen sieht, wenn irgend eine Stelle des Antlitznerven getroffen wird, folgen sich beim Umdrehen des Blitzrades so schnell, dass sie bei einiger Geschwindigkeit nicht mehr als einzelne zu unterscheiden sind. Für die nähere Untersuchung dieses Gegenstandes, 'namentlich auch für den Fall, wo das Auge selbst in den Kreis der Kette gezogen wird, scheint der Apparat viel zu versprechen. (Vergl. Fechner's Lehrbuch des Galvanismus, S. 485 ft.)

Was die elektrochemischen Wirkungen der Batterie betrifft, so verhält sich ihre Energie wie die Quantität der binnen einer bestimmten Zeit geleiteten Elektricität. Da nun diese Quantität unter Vermittlung des Blitzrads in gleicher Zeit um mehr als die Hälfte verringert wird, verglichen mit der unmittelbaren Schliefsung, so erhellt, dass der Apparat hier unpassend wäre. In der That habe ich Wasserzersetzung, beim Umdrehen der Scheibe, sogleich sich bedeutend mindern se-

hen. Elektrochemische Blitzeffecte als solche kennen wir nicht; ob sie existiren, wäre indessen der Untersuchung werth.

Zu elektromagnetischen Zwecken wird man nicht leicht diesen Apparat anzuwenden sich veranlasst finden. Indessen hat er mir gedient, die ungeheure Geschwindigkeit, mit welcher Polarisirung und Depolarisirung im Eisen abwechselt, besser zu versichtbaren. als es auf irgend andere Art wohl möglich gewesen wäre. Ein hufeisenförmig gebogenes weiches Eisen, von einer Drahtspirale umgeben, stand mit seinen Endslächen auf einem Anker, doch so, dass die sich berührenden Ebenen einen Winkel zu einander bildeten. Wenn durch Schliesung der magnetisirenden Kette Anziehung zwischen beiden entstand, so bewegten sich die Flächen ein wenig, um die Berührung zu vervollständigen. Geschah diess nun durch die Umdrehung des Blitzrades, so brachte jede Schliessung ihre volle polaristrende Wirkung hervor, jede Trennung ihre depolarisirende, und so zitterte das Hufeisen in höchst schnellen kleinen Oscillationen beständig bin und her.

Zum Schlusse sey mir vergönnt, die hauptsächlichsten Resultate zusammenzustellen.

Für die Theorie der Elektricität und ihrer Wirkungen wird jeder Beitrag von Interesse seyn, der über
die Natur des elektrischen Blitzes und Stromes einiges
Licht verbreitet. Ob die geschlossene Kette eine nie
und nirgends unterbrochene Reihe bilde; ob nicht wenigstens einige Körper durch Leitungswiderstand den
Strom in einzelne Entladungen zertheilen, so dass ihre
Leitung von beständig abwechselnder Ebbe und Fluth
begleitet ist; ob nicht demnach die Undulationstheorie

mit ihrem Calcul auf diesen Gegenstand eine fruchtbare Anwendung finden werde; das sind folgereiche Aufgaben, zu deren Lösung die mitgetheilten Beobachtungen vielleicht einige Materialien liefern, der beschriebene Apparat aber zur Vergleichung analoge Effecte bewirken kann. Dass eine Reihe von Blitzen ganz wie ein Strom wirken kann, sehen wir an der magnetelektrischen Wasserzer-Jedenfalls ist jenes singelnde Gefühl, welches ein scheinbar ununterbrochener Strom in den Nerven hervorruft, und welches einer Reihe von Blitzessecten so gleich ist, eine auch für die Physiologie bedeutsame Erfahrung, die zu fortgesetzten Untersuchungen auffordert. Das Gleiche gilt für andere physiologische Erscheinungen, deren einige oben berührt worden. - Ob die elektrochemische Zersetzung nichts dem Aehnliches darbiete, bedarf gleichfalls der Prüfung. Es scheint mir, dass die Nobili'schen Farbenringe auf einer analogen Ursache beruhen; so wie sie wiederum an die Savary'schen, Nadeln erinnern, welche in verschiedenen Distanzen vom Leitungsdraht in verschiedenem Sinne magnetisch polarisirt wurden.

Für die Praxis dürfte das Blitzrad in mehr als einer Hinsicht von Wichtigkeit seyn. Ob es vor den bisherigen magnetelektrischen Maschinen bedeutende Vorzüge besitze, muß vergleichende Beobachtung lehren; die oben bereits angeführten sind wenigstens außer Zweifel. Und diese Maschinen leisten, wie Pohl überzeugend nachgewiesen (Poggend. Ann. 1835, No. 1) so große Dienste, daß ihr Gebrauch sicher immer allgemeiner werden wird. — Vom größten Nutzen aber dürfte der Apparat für die Heilkunde seyn. Dieß leuchtet auf den ersten Blick ein, wenn man sieht, wie er binnen 10 Minuten 100000 Schließungs- und eben so viele Trennungsschläge bewirkt. Man kann sich dazu sowohl der gewöhnlichen Batterie, als des magnetelektrischen Apparats bedienen. Zwar wird die elektrochemische Wir-

kungsweise des Galvanismus, an deren bisher noch so wenig beachtete therapeutische Wichtigkeit Schweigger und Kastner treffend gemahnt haben, vom Blitzrade nicht gesteigert, vielmehr gemindert; aber die Wirkung auf die Nerven wird von ihm unermesslich erhöbt und vervielfacht. Es bietet daher nicht nur ein Mittel dar, den Effect jeder Sänle in seiner Intensität zu steigern. sondern auch die leisesten wie die stärksten Wirkungen in anderer Art als der gewöhnlichen den Körper durchdringen zu lassen, nämlich in bäufigen Wiederholungen, deren Aufeinanderfolge nach Gefallen beschleunigt werden kann. Da das Singeln auf abwechselnden Zuckungen beruht, so ist klar, dass man es in seiner Gewalt hat, wahrhaft klonische Krämpfe zu erregen. Bekanntlich heilt Strychnin auf diesem Wege Lähmungen, aber indem es den ganzen Körper in Mitleidenschaft zieht. ist hier der Ort nicht, die Modificationen zu erörtern, welche diese Methode zulässt; doch kann ich nicht umhin, zwei derselben wenigstens anzudeuten, bei denen die Anwendung des Blitzrades besonders empsehlungswerth ist. Die eine besteht in allgemeinen oder localen Bädern in metallenen Wannen, welche den einen Pol bilden. Die andere ist die Acupunctur, wobei schon eine einfache Kette, bochstens zwei oder drei Plattenpaare, von der größten Wirksamkeit sind. - Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eine Methode empfehlen, welche mit der des Blitzrades die rasche Aufeinanderfolge einzelner Schläge gemein hat, aber dadurch von ihr verschieden ist, dass jeder Schlag die entgegengesetzte Richtung des früheren hat; man kann diess durch eine gyrotropische Vorrichtung, oder auf eine noch einfachere Art erzielen, wobei wieder das Blitzrad anwendbar ist. -Vielleicht trägt der empfohlene Apparat bei, die Anwendung des Galvanismus, und somit sein Studium. unter den Aerzten mehr zu verbreiten; was dann wieder auf die Naturlehre günstig zurückwirken würde. Wenigstens

fordert diess immer lauter nicht nur das practische Interesse: auch die Einsicht in die Natur der Lebenserscheinungen hat durch die großen Entdeckungen in der Elektrologie die reichste Beleuchtung gewonnen. Die Heilkunde bedarf keiner Reform, aber eines normalen Entwicklungsgangs; und dem gemäß wird sie sich immer mehr annähern den exacten Wissenschaften.

## III. Jacobi's Commutator.

Während des Drucks der vorstehenden Abhandlung ist uns ein Schriftchen in die Hände gefallen, dessen Inhalt mit dieser zum Theil in so naher Beziehung: steht, dass wir es für zweckmäseig balten, hier Einiges daraus mitzutheilen. Wir meinen nämlich das: Mémoire sur l'application de l'electro-magnétisme au mouvement des machines, par M. H. Jacobi (Potsdam 1835), worin der Versasser (gegenwärtig Professor in Dorpat) von seinen bisherigen Bemühungen, den Elektromagnetismus als bewegende Krast anzuwenden, Bericht erstattet, und dabei unter andem, ohne von dem Blitzrade des Hrn. Dr. Neess Kenntnis zu haben, eine Vorrichtung beschreibt, die auf gleichem Principe wie dieses beruht, und ein lehrreiches Beispiel von der mannigsaltigen Anwendbarkeit desselben abgiebt.

Die zeither von Hrn. Dr. Jacobi durch Elektromagnetismus in Bewegung gesetzte Maschine hat folgende Einrichtung. Eine verticale Holzscheibe, die um eine horizontale Axe drehbar ist, trägt seitwärts, senkrecht gegen ihre Ebene, also in horizontaler Lage, vier Huseisen von weichem Eisen, deren Enden, wenn man die Scheibe dreht, dicht vor den Enden vier anderer Huseisen vorübergehen, welche letztere, gleichfalls in horizontaler Lage, unverrückbar an einem Holzgestell besestigt

sind. Sämmtliche Hufeisen sind durch Umwicklung mit dem Schliessdraht einer voltaschen Säule zu sogenannten Elektromagneten gemacht, und zwar in der Art, dass, im Kreise herum, Nord- und Südpol immer mit einander abwechseln, sowohl bei den beweglichen als bei den festen Huseisen. Angenommen nun, dass, ursprünglich die gleichnamigen Pole einander genau gegenüberstehen, so ist klar, dass die Scheibe, wenn man ihr einen geringen Stoß ertheilt, sich in Richtung des Stoßes so weit fortdrehen wird, bis die ungleichnamigen Pole einander gegenüberstehen, also bis sie etwa ein Achtel des Kreisumfangs zurückgelegt hat. Hier würde sie nach einigen Oscillationen stehen bleiben, wenn nicht in dem Moment, wo die gleichnamigen Pole einander gegenüberkommen, die Pole der beweglichen oder der festen Huseisen umgekehrt und dadurch die ursprünglichen Bedingungen zur Bewegung wieder erneut würden. Diese Umkehrung der Pole, das wesentliche Erforderniss zur fortgesetzten Rotation der Scheibe, wird nun mittelst der Vorrichtung vollzogen, die wir hier näher kennen lehren wollen.

Man sieht diese Vorrichtung, Commutator vom Verfasser genannt, auf Taf. IV Fig. 7 perspectivisch und in Fig. 8 und 9 von vorn und von der Seite abgebildet. a, b, c, d sind vier Kupferscheiben, befestigt auf der Axe rr, die zugleich die große, mit den Elektromagneten versehene Holzscheibe trägt. (Letztere ist als unwesentlich zur Einsicht in den Mechanismus des Commutators in der Zeichnung fortgelassen.) Die Scheiben a und b, so wie c und d stehen durch die Kupferröhren ff in leitender Verbindung; beide Scheibenpaare sind aber durch die überfirnisste Holzaxe g vollständig von einander isolirt. Jede Scheibe ist auf ihrem Umfang in acht genau gleich große Theile getheilt, von denen vier hhhh ausgeschnitten, und durch Ebenholz, genau dem Umkreis des Ganzen entsprechend, wieder ausgefüllt sind. Scheiben sind so auf der Rotationsaxe besestigt, dass die

Holz- und Metallsectoren einander abwechselnd gegenüberstehen, wie es Fig. 8 zeigt. zz sind kupferne, um ihre Axe sehr bewegliche Hebel. Sie haben den Strom der voltaschen Kette zu leiten. Der längere Arm eines jener Hebel läuft in einer Schneide aus, die auf den Umfang der entsprechenden Scheibe ruht. Der andere Arm ist gekrümmt und taucht in ein kleines mit Quecksilber gefülltes Gefäs k. Wie man aus Fig. 7 ersieht, sind einerseits die Gefäse kk und andererseits die k'k' durch Kupferdrähte leitend mit einander verhunden.

Das Spiel dieses Commutators ist nun leicht zu verstehen. Die Hebel sind immer mit den Scheiben in Berührung, und zwar, wenn diese sich drehen, abwechselnd mit den metallischen und den hölzernen Theilen. die Beweglichkeit um ihre Axen, geben die Hebel den geringsten Unebenheiten der Obersläche nach, und die durch sie veranlasste Reibung ist sehr unbedeutend. Die schraubenförmigen Drähte, welche die beweglichen Hufeisen umgeben, sind zu einem einzigen Draht vereinigt. dessen Enden Im längs der Axe der großen, die Huseisen tragenden Scheibe geführt, und dann respective mit den Scheibenpaaren a, b und c, d durch Löthung verbunden sind. Die Drähte p und n führen zur voltaschen Säule (einem Trogapparat aus vier Elementen), der erstere direct, der andere, nachdem er spiralförmig um die vier festen Huseisen gegangen ist; ersterer taucht in ein Gefäs k', letzterer in eins von k. Auf diese Weise bilden die Windungen um die sechszehn Hufeisen-Arme durch Vermittlung des Commutators einen einzigen Leitungsdraht. So wie nun durch die Kraft der voltaschen Säule die große Holzscheibe sich dreht, wird auch zugleich der mit ihr auf einer Axe befindliche Commutator gedreht, und so durch die Maschine selbst die Umkehrung der. Pole bewirkt, jedesmal wenn sie vor einander zu stehen kommen, sobald nur die Commutatorscheiben

so gestellt sind, dass dann die Schneiden der Hebel von einem Sector zum andern übergehen.

Für magneto-elektrische Versuche hat der Verfasser einen doppelten Commutator, getheilt in 72 Sectoren, angewandt. Dieser hat noch vier den ersteren ähnliche Hebel, die auf den Cylindern f (Fig. 8) ruhen, welche die Scheiben paarweis verbinden. Die anderen Enden dieser Hebel tauchen ebenfalls in Gefäse mit Quecksilber, die bestimmt sind den Leitungsdraht aufzunehmen. welcher bald in den einen, bald in der andern Richtung von elektro-magnetischen oder magneto-elektrischen Strömen -durchlaufen wird. Das Instrument wird durch eine Handhabe in Bewegung gesetzt, welche man leicht zwei Mal in einer Secunde umdrehen kann: dadurch kann man in derselben Zeit 144 doppelte Umkehrungen bewirken. Es wird ein leichtes seyn, den elektrischen Strom 1000 Mal und mehr in einer Secunde umzukehren oder zu unterbrechen. Ohne Zweifel, sagt der Verfasser, wird man tiefer in die Natur dieses Stroms eindringen, wenn man ihn in eine Reihe sehr rascher Pulsationen zerlegt, und sicher wird es auf diese Weise gelingen, durch den thermo-elektrischen Strom eines einzigen Plattenpaares eine Leidner Flasche zu laden oder jedwede chemische Zersetzung zu bewerkstelligen.

## IV. Ueber die Afterkrystalle des Serpentins; von Aug. Quenstedt.

Eins der interessantesten, wenn auch in vielen Punkten noch nicht enträthselten, Probleme, ist unstreitig die Bildung der sogenannten Afterkrystalle. Den ersten Schritt zur Lösung hat der Krystallograph zu machen. Er muß durch die Entwicklung der Form zeigen, welchem bekannten Fossile der Afterkrystall ursprünglich angehörte. Bei vielen ist diess sehr leicht, bei manchen jedoch stellen sich Schwierigkeiten ganz eigenthümlicher Art entge-Denn gewöhnlich sind die Formen nicht recht schaff. sondern Flächen und Kantén gerundet, so dass Winkelmessungen nur annähernde Resultate liefern, auch die Beobachtung der Zonen eine gewisse Breite der Bestimmtheit zulässt: kommt nun hierzu noch ein Reichthum von Flächen: so ist nicht selten der geübteste Krystallograph in Verlegenheit gesetzt. Unvollkommenheiten und Schwierigkeiten dieser Art treten uns bei jenen ausgezeichneten Serpentinkrystallen von Snarum im Kirchspiel Modum (Norwegen) ganz besonders entgegen. Allein trotz der verdrückten und gerundeten Gestalt vieler Krystalle, und trotz ihres Flächenreichthums, spricht sich dennoch die Natur so bestimmt aus, dass man bald zur sestesten Ueberzeugung gelangt, jene Serpentinknystalle stimmen in ihrer Form genau mit der des Olivins überein. Um den Leser davon näher zu überzeugen, halte ich dafür, ihre reichhaltigen Formen hier weiter zu entwickeln. hen wir uns zu dem Ende auf unsere Taf. VI Fig. 1 und 2, ferner auf die Haüy'schen Figuren des Peridots, oder auf die in der Abhandlung des Hrn. Prof. Rose: über die in den Meteorsteinen vorkommenden krystallisirten Mineralien (diese Annal. Bd. IV, 1825), welche alsdann

auch in die neueren Lehrbücher über Mineralogie aufgenominen sind: so erscheint unser Serpentin gewöhnlich in breiter rechtwinkliger Säule durch die Flächen Tund M gebildet, auf welche zwei zugehörige Paare des Octaëders gerade aufgesetzt sind. In Fig. 1 Taf. VI habe ich die Projection sämmtlicher Flächen nach der Methode gegeben, wie ich sie in diesen Annalen, Bd. XXXIV S. 503 bekannt machte. Die Sectionslinien haben gleiche Buchstaben mit den ihnen zugehörigen Flächen, und schneiden eine Ebene, welche durch die Axen ab, senkrecht gegen c, geht. Um die Flächen aus einander zu deduciren, gehen wir von der Octaëdersläche e aus, sie sollen uns die Einheiten der drei Axen bestimmen, und erhalten alsdann den Ausdruck e = [a:b:c]. fläche P, welche die Octaëderecke der Axe c so abstumpft, dass die Kanten  $\frac{P}{e}$  mit den Seitenkanten (ab) des Octaeders parallel gehen, fällt nothwendiger Weise mit der Sectionsebene zusammen, erhält daher das Zeichen  $P = [c : \infty a : \infty b]$ . Um sie aber zur Sectionsebene selbst zu machen, legen wir sie als die einzige Ausnahme durch den Mittelpunkt des Krystalls, wo sich die drei Axen schneiden. Die Abstumpfungsfläche M der Octaëderecke & finden wir aus der Parallelität der mit der Endkante bc, so wie die T aus der Parallelität von  $\frac{T}{a}$  mit der Endkante ac, so dass  $M = [a: \infty b: \infty c]$ und  $T = [b : \infty a : \infty c]$  wird. Hierdurch sind nun auch die zugehörigen Paare des Octaeders bestimmt. Denn sie fallen erstens mit den beiden Octaederslächen, welche jedesmal die von jenen Paaren abzustumpfenden Kanten bilden, zweitens mit den Abstumpfungsflächen derjenigen Ecken, welche jene Kante verbindet, in eine Zone. Dem zufolge erhalten wir die Ausdrücke:  $n = [a:b:\infty c]$ ,  $d = [a:c:\infty b]$  und  $h = [b:c:\infty a]$ . Diese sieben

verschiedene Flächen, welche beim Olivin so häufig auftreten, finden sich sämmtlich beim Serpentin, nur dass in den verschiedenen Combinationen verschiedene Flachen verdrängt oder vorherrschend werden. Aber außer der Octaëdertläche e in der Diagonalzone von d, treten in derselben Zone, gerade wie beim Olivin, noch zwei Octaëder f und l auf, zu denen sich auch zugehörige Säulenslächen finden. Die f fällt mit der hinteren Flache d und der vorderen Säule n in eine Zone, geht also durch den Zonenpunkt (a+b), erhält daher den Ausdruck  $f = [a: \frac{1}{2}b:c]$ , mithin die zugehörige Säulenstche  $s = [a: \frac{1}{2}b: \infty c]$ . Der Analogie zufolge erhält die dritte Säulensläche, deren zweite Zone ich nicht gebörig beobachten konnte, den Ausdruck  $r = [a : \frac{1}{2}b : \infty c]_i$  ihre zugehörige Octaëdersläche wird dann natürlich  $l=[a:\frac{1}{4}b:c]$ . Die scharfe Octaëderkante von f sieht man häufig durch eine Fläche  $k = [c: \frac{1}{2}b: \infty c]$  abgestumpft. Unter ihr liegt eine noch schärfere, die wahrscheinlich der Fläche  $i = [a: \frac{1}{4}b: \infty c]$  identisch ist. So weit gehen die bis jetzt am Olivin gekannten Flächen. Allein was die Krystalle noch ganz besonders interessant macht, ist das Vorkommen einer ganzen Reihe neuer am Olivin noch nicht beobachteter Flächen. Es findet sich nämlich häufig unter der Fläche d eine noch schärfere  $\delta$ , die constant an einer Reihe von Individuen auftritt. Sie ist parallel ihrer Diagonale, d. h. senkrecht auf die Kante  $\frac{a}{s}$  stark gestreift, und tritt nie vorherrschend auf. Dass sie die 2 fach schärfere von d sey, lässt sich freilich nicht beweisen, wohl aber mit gutem Grunde aus dem Projectionsbilde erschliesen; wir ertheilen ihr daher den Ausdruck δ=[a:2c: cb]. Wie in der oberen d, so liegen auch in ihrer Diagonalzone noch drei andere Flächen. Die erste derselben : stumpft außerdem noch deutlich die Kante  $\frac{d}{r}$  ab, fällt also noch in die erste Kantenzone, daraus folgt ihr Aus-

druck  $\varepsilon = [b: \frac{1}{2}a:c]$ . Die zweite Fläche  $\varphi$  ist deutlich auf die Säule n gerade aufgesetzt, fällt folglich noch in eine Verticalzone, es kommt ihr daher ein Ausdruck  $\varphi = [c: \frac{1}{2}a: \frac{1}{2}b]$  zu. Was endlich die dritte Fläche  $\lambda$ betrifft, so scheint sie wieder auf die Säule s gerade aufgesetzt zu seyn, hieraus ergäbe sich der Ausdruck  $\lambda = [c: \frac{1}{2}a: \frac{1}{4}b];$  an anderen Individuen möchte man sie lieber für  $[c:\frac{1}{2}a:\frac{1}{3}b]$  halten, so dass sie zwischen 1/2 und 1/2 schwankt, da man beide doch wohl nicht als coexistirend annehmen kann. Diese letzten mit griechischen Buchstaben beseichneten Flächen sind zwar beim Olivin bis jetzt noch nicht beobachtet, passen aber so schön in sein System, dass man sie augenblicklich als eine erfreuliche Erweiterung seiner überdiess schon reichen Formenbildung anerkennt. Stellen wir nun nochmals zur besseren Uebersicht vorerwähnte Flächen zusammen, so sind zugleich beim Olivin und Serpentin beobachtet:

```
e = \begin{bmatrix} a:b:c \end{bmatrix} \qquad s = \begin{bmatrix} a:\frac{1}{2}b:\infty c \end{bmatrix}
P = \begin{bmatrix} c:\infty a:\infty b \end{bmatrix} \qquad f = \begin{bmatrix} a:\frac{1}{2}b:c \end{bmatrix}
M = \begin{bmatrix} a:\infty b:\infty c \end{bmatrix} \qquad r = \begin{bmatrix} a:\frac{1}{3}b:\infty c \end{bmatrix}
T = \begin{bmatrix} b:\infty a:\infty c \end{bmatrix} \qquad k = \begin{bmatrix} a:\frac{1}{3}b:c \end{bmatrix}
h = \begin{bmatrix} a:c:\infty b \end{bmatrix} \qquad i = \begin{bmatrix} c:\frac{1}{4}b:\infty a \end{bmatrix}
h = \begin{bmatrix} b:c:\infty a \end{bmatrix}
```

Ausserdem beim Serpentin die neuen Flächen:

$$\delta = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}a : c : \infty b \\ \epsilon = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}a : b : c \end{bmatrix} \\ \varphi = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}a : \frac{1}{2}b : c \end{bmatrix} \\ \lambda = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}a : \frac{1}{n}b : c \end{bmatrix}, n=4 \text{ oder } 3.$$

Die Art der Verbindung dieser Flächen zu einzelnen Krystallen ist sehr verschieden. Oftmals herrscht die Fläche M so vor, dass die ganze Säule zu einer breiten Tasel wird, an der die Säulenslächen n, s und r untergeordnet erscheinen. Oftmals sehlt aber M auch ganz, und die Säulensläche n wird vorherrschend, wo

alsdann der Säulenwinkel recht schön meisbar wird. Was die Endigung betrifft, so sieht man d bald herrschend werden; bald ganz verschwinden oder doch nur unbedeutend klein auftreten, an ihrer Stelle befinden sich dann die Octaederslächen e. Die Flächen f, l, h, k und i gesellen sich beliebig zu den verschiedenen Combinationen. Besonders merkwürdig ist es aber, dass die beobachteten neuen Flächen mit griechischen Buchstaben nur zusammen unter sich auftreten, in Verbindung mit der einzigen Fläche d, so dass also unsere Säulenflächen entweder Endigungsstächen mit lateinischen oder mit griechischen Buchstaben tragen. Die Krystalle sind auf die bomogene Serpentinmasse aufgewachsen, und zwar dergestalt, dass Krystall und Muttergestein wie durch einen Guss gesormt zu seyn erscheinen. Die kleinsten Individuen sind wenigstens von 1 Zoll Größe, manche erreichen aber 2, 3, ja 4 Zoll Länge, und verhältnismässige Breite.

Eine zweite, nicht weniger interessante Thatsache, ist ein Zwillingsgesetz. Während nämlich die Flächen M und M' der beiden verwachsenen Individuen in einer Ebene liegen, haben sie eine andere Ebene  $h=[b:c:\infty a]$ , welche die scharse Kante des Octaëders e=[a:b:c] gerade abstumpst, mit einander gemein, gegen die beide Individuen umgekehrt liegen. Es ist dieses dasselbe Gesetz, welches man beim Chrysoberyll so oft zu beobachten Gelegenheit hat, beim Olivin jedoch noch nicht kennt. Die Streifung der Fläche M macht es, dass die Zwillingsgränze sehr deutlich hervortritt. Diese Gränze geht mit der scharsen Kante des Octaëders e parallel, und da sich die Erscheinung bei mehreren Individuen wiederholt, so ist das Gesetz allem Zweisel überhoben.

Endlich darf ich hier eine Erscheinung nicht übergehen, welche auf's Deutlichste beweist, wie der Serpentin in alle physikalischen Differenzen einging, welche am ursprünglichen Krystalle schon eingesetzt waren. Man

sieht nämlich hei vielen Exemplaren die Flächen mit grie. chischen Buchstaben, so oft man sie nur beobachtet, stets untergeordnet an einer Form auftreten, welche durch die Flächen n. M und d gebildet wird, nie aber kommen sie zugleich mit den oberen Octaederslächen e, f und & Bei beschädigten Individuen gewahrt man jedoch dentlich, dass sie, einen Kenn einschließen, der allerdings Flächen aus der Diagonalzone von d enthält. Der Kern zeigt also andere Flächen, als die äußeren Konturen des Krystalls. Hierdurch aufmerksam gemacht, gewahrt man an jeder Combination mit griechischen Buchstaben ein Schaktück, welches die Endflächen des inneren Kernes bedeckt, und zwar dergestalt, dafs es genau da anfängt; wo sich die Octaeder- mit den Säulenflächen. vorbinden. sodann immer stärker werdend sich bis zur Spitze erstreckt. Die schonen unveränderten zeisig und ölgrünen Krystalle zeigen durch eine Nüancitung der Farbe das Daseyn der oberen Schale. Andere hingegen, die von Bitterspethmasse durchdrungen sind, lassen deutlich eine Schicht von späthigem sohmutziggeben Bitterspathe erkennen, welche sich zwischen den eingeschachteten Kern und die äussere Schale, parallel mit den Krystellslächen, eingelagert hat, so dass man oftmale die Flächen des inneren Kerns und der äußeren Schale zugleich beobacht ten kann. Es musste also nothwendigerweise der jurspröngliche Krystall später fortgewachsen seyn; eine Erscheinung, die beim Quars, Vesuvian, Epidot, Schwerspath und vielen anderen sich so oft wiederfindet, wo ebenfalls beim späteren: Fortwachsen sich Fläcken bilden. die ansänglich der Krystall gar nicht zeigte. "

Nicht weniger genau, als die Flächen, stimmen auch die Winkel mit denen des Olivins überein. Ich fand an mehreren Individuen, die eine sehr scharf ausgebildete Säulenfläche z zeigen, den Winkel genau 180°, in so weit Handgoniometer Genauigkeit zulassen. Der des Olivins ist 130° 2°, passt also trefflich. Der Winkel der

Zuschärfungsflächen d war immer etwas über 76°, wich selbst, bei gerundeten Flächen nie-stark davon ab, derselbe Winkel, der beim Olivin 76° 54' beträgt. Obgleich unsere Afterkrystalle keine große Schärfe zulassen, so stimmten doch auch die anderen Winkel immer ziemlich genau mit denen des Olivins.

Man kann also der festen Ueberzeugung leben, daß beider Formen durchaus dieselben sind. So hätten wir dann vier neue Flächen, und ein bis jetzt noch nicht beobachtetes Zwillingsgesetz nachgewiesen, zwei Erscheinungen, die so 'schön in das System des Olivins passen, dass sie über die Identität beider Formen nicht den geringsten Zweifel erregen können. Eben so wenig darf man auch an dem Fortwachsen Anstofs nehmen, da die Erscheinung so oft beobachtet wird, dass man sie schon allgemein nennen kann. Diese Thatsachen sind aber um so interessanter, da sie das erste Beispiel liefern, dass ein Krystallsystem von Seiten seiner Afterbildungen so bedeutende Erweiterungen erhält. Die schönste Bestätigung würde es seyn, wenn man später am Olivin wirklich nachweisen könnte, was uns diese Aftergestalten im Vorans verkündeten.

Man hat nun freilich die Krystalle für wirkliche Serpentinkrystalle ausgeben wollen, wenigstens hat Haidinger ganz ähuliche Formen beschrieben, und sie für ächt erklärt, weil er daran Blätterdurchgänge zu beobachten glaubte. Allein Haidinger's Formen stimmen so genau mit den unsrigen überein, dass ich sie mit denselben gleich setzen muß. Beziehen wir uns hier auf Fig. 365 und 366 Taf: 18 des Naumann'schen Handbuchs der Mineralogie, so springt die beheuptete Gleichheit alsbald in die Augen, wenn wir erwägen, dass die Figuren in der Richtung der Axe a ausgedehnt sind. Die Zuschäfungsflächen o, die einen Winkel von 1283 31' einschliefsen, so dass che zwar einen Winkel von 1800 2 einschliefsen, so das

eine Differenz von 1°31' sich findet, die jedoch durchaus noch in die Gränzen der Irrungen bei Afterkrystallen fällt. Die Säulensläche d wird alsdann unser k, welche einen Winkel von 97°7' einschließen soll, der beim Olivin 99°7' beträgt, so daß sich hier eine Differenz von 1°34' eingeschlichen hat. Es werden daher Haidinger's Flächen:

Vergleichen wir sie mit den obigen des Olivins, so findet sich, daß sämmtliche mit ihnen übereinstimmen. Wenn also noch ein Zweisel bleibt, so kann er nur auf den Winkeln beruhen. Ich habe auch selbst mehrere von den beschriebenen Stücken gesehen, die so beschaffen waren, daß sie mich nur in meiner Behauptung bestärken konnten.

Soll man nun endlich einen unwidersprechlichen Beweis liefern, wie ihn der Naturforscher verlangt (denn in Rücksicht auf Form könnte man zum Isomorphismus noch seine Zuflucht nehmen wollen), so ist dies allerdings nicht so leicht. Zunächst kann man sich auf das allgemeine Ansehen berusen. Denn wenn irgend Krystalle, das Gepräge von Asterbildung an sich tragen, so sind es unsere Serpentine von Snarum. Ihre gerundete, verdrückte und durchaus structurlose Gestalt entbehrt gänzlich des frischen Krystallglanzes, sie sind nicht selten zerfressen, und von gelblichbraunen Adern durchzogen, so dass sie den unbefangenen Beobachter nur an

Afterbildungen erinnern. Hr. Prof. Weifs bezeichnete sie daher in seinen Vorträgen schon längst als solche, und stelkte sie scharsinnig den Chondroditen von New-Yersey zur Seite, die ebenfalls Zollgröße erreichen, und wohl die Form des Olivins haben mügen. Vermuthungen, die sich auf Vorbesagtes gründen, werden zur evidentesten Thatsache durch einen Krystall, der durch seine Länge von mehr als 4 Zoll, und seine Breite von 3 Zoll in Erstaunen setzt, aber doch einst Olivin gewesen seyn muss, da sein Inneres noch mit völlig unzersetzter Olivinmasse angefüllt ist. Man sight an ihm deutlich, wie die Umwandlung von Außen nach Innen begann, wie Serpentinschnüre den Olivin durchziehen, die Masse entfärben, porös machen, und so allmählig die Verwandlung vollenden. Die braunen Schnüre, welche Gebirgsmasse und Krystalle gleichmäßig durchziehen, scheinen mir daher nichts weiter als halbzersetzter Olivin.

Zuletzt kann man sich noch die Frage stellen, wie der chemische Process gowesen seyn mag, durch welchen die Massen verwandelt wurden. In Rücksicht auf ihre Zusammensetzung stehen beide durchaus nicht fern. Dem der Serpentin hat die Formel:

$$3\dot{M}g\dot{H}^2 + 2\left\{ \frac{\dot{M}g^3}{Fe^3} \right\} \ddot{S}i^4$$

und der Olivin:

$$\left. \begin{array}{c} \dot{M}g^3 \\ Fe^3 \end{array} \right\} Si$$

Beide unterscheiden sich also, abgesehen von ihren Verhältnissen, nur durch ihren Wassergehalt. Lassen wir zu 4 Atomen Olivin

6 Atome Wasser

=6H treten,

so erhalten wir Olivin-

=2Mg S -- 3MgH2,

und 3 Mg werden ausgeschieden. Fe tauscht sich mit Mg aus. Wasserdämple reichen also einfach genug zur Umwandlung hin, und will man auch den Bitterspath erklären, so lässt man noch Kohlensäure hinzutreten. der Bitterspath die ganzen Massen durchzieht, überhaupt des Muttergestein sich von den Krystallen in nichts unterscheidet, sondern beide homogen in einander übergehen: so sicht man sich gezwungen, mag einer anfangs auch noch so widerstreben, beiden gleichen Ursprung zuzuschreiben. Von dieser Seite betrachtet bekommt die Frage auch ein großes geognostisches Interesse. sehnliche Olivinmassen mussten vorhanden seyn, die, wie ihre Krystalle, zu Serpentin umgeändert wurden. Art, wie dieses geschah, muß vorläufig hypothetisch bleiben, aber auf jeden Fall sind heiss eindringende Laven, welche die vorhandenen Massen sogleich umhüllten, dem Process weniger günstig. Da die heissen Dämpse in unserer heutigen Geologie eine so beliebte Rolle spielen, so sollen sie auch hier als Erklärungsgrund angesehen werden. Wenn gleich nicht aller, so mag doch mancher Serpentin, so merkwürdig durch sein geognostisches Verhalten auf diese Weise entstanden seyn. Somit scheinen die Afterbildungen für den geologischen Umwandlungsprocess auf heissem Wege eine ähnliche Wichtigkeit erlangt zu haben, als die petrificirten organischen Wesen für die Meeresbildungen.

## V. Bemerkungen zu einer abgekürzten Projection; oon Aug. Quenstedt.

Es ist allerdings ein Mangel der Sectionsmethode, dass die Figuren schon bei den 2- und 2 gliedrigen Systemen, wenn gleichwohl nicht überladen, so doch sehr ausge-

dehnt werden. Allein es bedürfen nur die 1 - und 1 gliedrigen, wie Albit und Axinit etc., einer ganzen Figur, weil in diesem einzigen Falle sämmtliche Quadranten von einander unterschieden sind. Aber bier werden die Figuren an sich sehr einfach, denn die Flächen treten nur ein einziges Mal auf, und es sind überhaupt wenige Linien und Zonenpunkte vorbanden. Die 2- und I gliedrigen, wie Feldspath, Datolith etc., lassen schon eine einfachere Behandlung zu, es bedarf hier nur einer halben Figur, da die Quadranten zu beiden Seiten der Axe a gänzlich gleich sind. Ja in den 2- und 2 gliedrigen, wie unser Olivin; ferner in den 4 gliedrigen und regulären haben wir bei der Gleichheit sämmtlicher Ouadranten nur Einen nöthig, in dem schon alle Verhältnisse geschrieben stehen, die nur möglicherweise aus der Figur ersehen werden können, Eine Figur von Bogengröße kann auf diese abgekürzte Art auf ein Quartblatt gebracht werden, und nimmt man für letztere einen gewöhnlichen Bogen, so möchte diess wohl die Gränze sür die ausgedehntesten Projectionen seyn, die doch immer noch mit grosser Leichtigkeit angefertigt werden.

Im Allgemeinen sind zweierlei Linien zu unterscheiden: 1) solche, die nur eine Axe schneiden und mit der anderen parallel gehen; 2) solche, die beide schneiden. Was die ersteren betrifft, wie z. B. h, k, i,  $\delta$ , d sind so ist es gleich klar, dass ihre Schnitte in allen Quadranten gleiche Zonenpunkte bedingen müssen. Wenn also k mit dem vorderen  $\delta$  einen Zonenpunkt  $\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2}\right)$  einsetzt, so mus dasselbe k mit dem hinteren  $\delta$  auch einen gleichen Punkt machen, nur dass sich der Ausdruck in a auf die hintere Axe bezieht. Die anderen Linien, welche beide Axen schneiden, treten gebrochen auf. Wenn man will, so kann man hier wieder zweierlei unterscheiden: solche, die Ein Mal, und solche, die Zaei Mal gebrochenen ge-

hört z. B. f. Sie beginnt im ersten Kantenzonenpunkte (a+b), schneidet alsdann b in  $\frac{1}{2}$ , wurde nun von hier aus in den hinteren anliegenden Quadranten überschlagen; allein diess that sie nicht, sondern sie springt zurück und schneidet die Axe a in 1. Dieser zweite Theil der gebrochenen Linie ist aber nicht nur eben so lang, als dasjenige Stück, welches von demselben f im hinteren linken Quadranten liegt, sondern steht auch mit den andern Linien in denselben Verhältnissen. Wie f, so verhalten sich auch die übrigen gebrochenen Linien e, e, L Man kann natürlich von der gebrochenen Linie jedes der zwei Enden als den Anfang nehmen. Das eine Ende. von dem man ausgeht, gehört alsdann stets dem gezeichneten Quadranten an, wenn das andere dem derjenigen Axe anliegenden Quadranten angehört, wo sich die Li-Doppelt gebrochene Linien sind  $\varphi$  und  $\lambda$ ; nie bricht. das erste Stück davon gehört dem gezeichneten Quadranten, das zweite Stück dem dem Brechungspunkte anliegenden, das dritte dem in der Reihe folgenden an, der stets dem gezeichneten Quadranten central gegenüberliegt. Einfach drückt man das Gesetz folgendermaßen aus:

Die ununterbrochen fortlaufenden Sectionslinien der vollständigen Figur erscheinen in der abgekürzten gebrochen, und so, dass die Längen der gebrochenen und continuirlichen Linien gleich sind.

Die gebrochene Linie bezeichnet stets den Weg, den eine Billardkugel oder ein Lichtstrahl machen müßten, wenn sie in den Brechungspunkten von den Axen zurückgestoßen würden. Es ist also der Einfalls- dem Reslexionswinkel gleich; der Grund folgt einfach aus der Congruenz der Quadranten mit allen ihren Punkten. Das Maaß dieser Winkel kann in sämmtlichen Systemen, die eine abgekürzte Methode zulassen, leicht auf den ungebrochenen Linien abgenommen werden, und hierdurch ist uns dann wieder ein einfaches und willkommenes Mittel an die Hand gegeben, die abgekürzten Figuren ohne an-

dere Hülfe zu zeichnen. Man muß in einer abgekürzter Figur die einzelnen Stücke der gebrochenen Linien nie über den Brechungspunkt hinaus zeichnen, das Auge gewöhnt sich so leichter daran und wird bald gleichgültig dagegen, ob es die Linien continuirlich oder gebrochen sieht. könnte zur näheren Deutlichkeit sich gewöhnen, die zugehörigen Stücke durch Bogen zu verbinden, wie wir auch in Fig. 1 Taf. VI gethan haben; allein die Sache ist so einfach, dass es uns später überslüssig erscheinen wird. Im Grunde genommen müssten sämmtliche gebrochene Linien zwei Mal gebrochen erscheinen, weil sie sämmtlich dreierlei Quadranten angehören. Jedoch bei vielen wurden die Zonenpunkte im dritten Quadranten so excentrisch, dass wir sie übergingen, zumal da die Figuren durch sie gewöhnlich sehr ausgedehnt werden. Bei der abgekürzten Methode fällt der letztere Grund weg, man thut daher oft noch gut, es auszuführen. Das letzte Stück geht stets dem ersten parallel. Halten wir das Bild, von der Reflexion der Strahlen genommen, fest, so finden die ungebrochenen Linien hierin ebenfalls ihren Erklärungsgrund. Denn in diesem Falle fällt der Strahl unter einem rechten Winkel auf, muß daher denselben Weg zurück machen, die Linie kann also nicht gebrochen erscheinen.

Diese erfreuliche Vereinfachung unserer Sectionsmethode, bei durchaus gleicher Brauchbarkeit, macht jeden Einwand nichtig, der den Vorzug der graphischen etwa bekräftigen will. Es liegt in der Natur der graphischen Methode, dass sie keiner Vereinfachung weiter fähig ist; so wie im anderen Falle die Sectionsmethode durch die Gleichheit der Quadranten sogleich zur Vereinfachung auffordert.

VI. Untersuchungen über das flüchtige Oel der Spiraea ulmaria; vom Dr. Löwig,
Prof. der Chemie in Zürich.

Während die Untersuchungen von Pslanzen und Pslanzenstossen eine große Anzahl Sauerstossäuren mit zusammengesetztem Badical kennen gelehrt haben, ist, mit Ausnahme der Blausäure, keine ähnliche Wasserstossäure in der organischen Natur nachgewiesen worden, und von Wasserstossäuren mit ternärem Radicale besitzen wir bis heute, wenn man die Schweselcyanwasserstossäure nicht hieher rechnet, auch nicht einmal eine entsernte Kenntniss. Die Feststellung der Erscheinungen, welche das Bittermandelöl darbietet, hat nicht allein zur bestimmten Kenntniss ternärer Radicale gesührt, sondern sie hat auch gezeigt, dass es Sauerstossäuren mit dreisacher, Sauerstossentaltender Basis geben kann.

Durch die, in der folgenden Abhandlung, beschriebenen Versuche, welche mit dem flüchtigen Oele der Blüthen von Spiraea ulmaria angestellt wurden, ist auf überraschende Weise die erste Wasserstoffsäure mit ternärem Radicale in der organischen Natur aufgefunden worden, und sie geben vollkommen der Hoffnung Rapm, dass es auch gelingen werde, das Radical derselben isolirt darzustellen.

Man wird entschuldigen, dass die Untersuchungen nicht weiter ausgedebn!, und namentlich einige der wichtigsten Erscheinungen nicht näher ausgemittelt wurden, wenn bemerkt wird, dass zu sämmtlichen Untersuchungen eine verhälnismäsig nur sehr geringe Menge Material zu Gebot stand. Wenn auch wegen der kleinen Menge Oel, über welches zu verfügen war, die einzelnen Versuche nur in einem kleinen Maasstabe ausge-

führt, und besonders zu der Elementaranalyse nur zu geringe Mengen verwandt, und dieselbe nur selten wiederholt werden konnte, so mag doch das Uebereinstimmende in den einzelnen Untersuchungen eine Wiederholung der-Sollten übrigens durch späselben theilweise ersetzen. tere wiederholte Versuche die analytischen Resultate eine kleine Aendefung erleiden, so kann doch mit Gewissheit jetzt schon behauptet werden, dass der Gegenstand selbst, um den es sich handelt, dadurch nichts an seiner Bedeutung verlieren wird. Durch die mitgetheilten Untersuchungen wird die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Oel der Spiraea rege gemacht, so dass nicht nur eine Wiederholung gegenwärtiger Arbeit, sondern auch eine weitere Bearbeitung von anderen Seiten sicher erwartet werden kann.

Hr. Apotheker Pagenstecher in Bern hat bereits durch eine Abhandlung, welche sich in Buchner's Repertorium, Bd. XLIX S. 337 ff., befindet, auf das Oel und das destillirte Wasser der Blüthen der Spiraea ulmaria aufmerksam gemacht, Hr. Pagenstecher hat in dieser Abhandlung fast alle Verbindungen, um die sich gegenwärtige Arbeit dreht, genau beschrieben, und würde er einige Elementaranalysen nur mit wenigen Substanzen angestellt haben, so wäre ihm schon damals die wahre Natur sowohl des Oels selbst, als auch mehrerer Zersetzungen und Verbindungen, die es erleidet und bildet, micht entgangen. Hr. Pagenstecher hatte die Gefälligkeit mir das Oel zu sämmtlichen Untersuchungen zu übermachen, und zugleich seine seither mit demselben gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Auch ist in gegenwärtiger Abhandlung von den früheren Versuchen desselben Alles aufgenommen worden, was für den Gegenstand nur irgend von Bedeutung seyn konnte, so dass in mancher Beziehung die vorliegende Arbeit als mit Hrn. Pagenstecher gemeinschaftlich unternommen angesehen werden kann. Um die Uebersicht der folgenden Versuche

che zu erleichtern, sollen einige Hauptresulinte, welche sich durch dieselbe ergeben, vorangestellt werden. Das Oel der Blüthen der Spiraea ulmaria ist eine Wasserstossäure, und besteht aus einem Atom eines Radicals =C, H, O, und aus einem Atom Wasserstoff, welcher mit dem Radicale die Säure bildet. Wird der Wasserstoff, welcher mit dem Radical die Säure bildet, durch Salpetersäure oxydirt, so werden von dem Radicale noch 4 Sauerstoff aufgenommen, und dadurch die Sauerstoffsäure desselben Radicals gebildet. Statt mit 1 Atom Wasserstoff kann sich das Radical auch mit 1 At. Chlor, Brom. Jod oder mit 1 Atom Metall verbinden. Diese letzteren Verbindungen werden auch gebildet, wenn die Wasserstofsäure mit den Oxyden zusammengebracht wird. Mit dem Ammoniak dagegen verbindet sich die Wasserstoffsäure als solche. Dadurch entsteht folgende Reihe von Verbindungen:

Das Radical wird mit dem Namen Spiraeoyl, oder kürzer, Spiroil, bezeichnet. Es würde ein anderer Name gewählt worden seyn, wenn nicht bereits mit einer ähnlichen Bezeichnung bei einem verwandten Körper der Anfang gemacht worden wäre. Es ist immer misslich den Namen für einen Pflanzenstoff von der Pflanze abzuleiten, in welcher derselbe zuerst gefunden worden, wenn mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß sich derselbe Körper auch in anderen Pflanzen befinde. Namen, mit welchen eine Haupteigenschaft der Substanz bezeichnet wird, sind daher in sol-

25

chen Fällen immer vorzuziehen. Eine besondere Rigenschaft des Spiroils besteht derin, daß es mit Sauersteff und mit den Metallen der Alkalien und Erden-gelbe Verbindungen bildet; ein Name, welcher an diese Eigenschaft erinnert hätte, wäre daher sehr passend gewesen. Im übrigen ist aber ein Name nichts anderes als ein Zeichen für einen Ausdruck; und von dieser Seite betrachtet kann es ganz gleichgültig seyn, welcher Name für irgend eine Substanz gewählt wird.

## . Spiroil was serst offs aure.

Das flüchtige Oel der Blüthe der Spiraea ulmaria ist die Spiroilwasserstoffsäure. Man erhält dasselbe durch Destillation der Brumen mit Wasser; es wird ungefahr eben so viel Wasser abgezogen als die Blumen ange-Das erhaltene Destillat wird abermals wandt werden. so lange einer Destillation unterworfen bis ein Fünstel davon in die Vorlage übergegangen ist. Man erhält sodann eine concentrirte wässrige Lösung des Oels und das Oel selbst, jedoch nur in geringer Menge. Das Oel ist schwerer als Wasser, hat eine hellgelbe Farbe und besitzt den Geruch der Blüthen in einem ausgezeichneten Mit Weingeist und Aether vermischt es sich in allen Verhältnissen, auch in Wasser ist es, jedoch in geringerer Menge löslich. Auf der Zunge erregt es eine brennende Empfindung. Lackmuspapier wird von dem bei der Destillation des Oels darüberstreichenden Dampfen zuerst grün gefärbt und zuletzt gebleicht. Lackmustinktur wird von der wässrigen Auslösung des Oels anfangs geröthet, nachher aber allmälig entfärbt, bis auf einen Stich in's Grüne. Es ist entzündlich, und brennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme.

Leitet man das Oel durch eine glühende, mit Essenstückehen angefüllte Röhre, so erhält man weder Ammoniak noch Blausäure; eben so wenig kann bei diesem Versuche eine Bildung von Schwefeleisen bemerkt werden. Weder in feuchtem noch in trocknem Sauer-

stoffgase erleidet das Oel eine Veränderung; es verdunstet vollständig. Bei einer Temperatur von — 20° wird es fest. Sein Siedpunkt liegt bei +85°, wobel es ohne Rückstand sich verstächtigt. Mit den Salzbasen, namentlich mit den Alkalien und alkalischen Erden, verbindet es sich leicht zu schwer- oder unlöslichen Verbindungen.

Concentrirte Schweselsäure verwandelt das Oel in eine schwarze kohlige Masse. Burch Chibr und Bromwird es augenblicklich zersetzt; es bildet sich Chlor- oder Bromwasserstossäure, und Chlor- oder Bromspiroil. Nicht zu concentrirte Salpetersäure bildet sogleich Spiroilsäure; rauchende concentrirte hingegen verwandelt es in eine gelbe, sehr slüchtige, bitter schmeckende, butterartige Masse.

Die Untersuchung des wasserfreien Oels, so wie der übrigen Verbindungen, wurde auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd vorgenommen.

0,290 Grm. Oel gab. 0,694 Kohlensäure 191,89 Kohle 0,290 - - 0,145 Wasser 16,10 Wasserstff.

290 Theile Oel enthalten demnach:

•		100 Theile.
Kohle	191,89	66,17
Wasserstoff	16,10	5,55
Sauerstoff	82,01	28,28
	290,00	100,00.

Hieraus ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

12	At.	Kohlenstoff	73,56	66,92
6	-	Wasserstoff	6,00	5,35
4	-	Sauerstoff	32,00	27,73
1	_	Spiroilwasserstoff	111,56	100,00.

Es wurde ferner die Kupferverbindung des Oels einer Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe wurde durch Schütteln einer wässrigen Auflösung des Oels mit frisch bereitetem, vollkommen reinem Kupferoxydhydrat darge-

stellt, mit der Vorsicht, dass das Oel im Ueberschuszugegen war, und die so erhaltene grüne Verbindung bei 1-160° getrocknet. Bei dieser Temperatur wird die Verhindung nicht zersetzt, was daran erkannt wird, dass aich das Oel durch Zusatz einer Säure wieder unverändert aus derselben abscheidet. Auf andere Weise, z. R. durch doppelte Wahlverwandtschaft lässt sich die Kupserverbindung nicht ganz rein erhalten, indem immer eine kleine Spur von der mit dem Kupseroxyd verbundenen Säure, selbst bei Ueberschus von Alkalien, mit gefällt wird

0,174 Grm. Kupferverb. gab. 0,324 Kohlens. 89,58 Kohle 0,174 - - - 0,054 Wasser 5,99 Wassst. Ferner wurden durch Verbrennen der Kupferverbindung

bei Zutritt der Luft von

0,130 der Verbindung 0,03719 Kupferoxyd 29,68 Kupfer erhalten.

Wird nun in der Verbindung des Kupfers mit dem Oel das Kupfer als Metall angenommen, so erhält man:

Kohlenstoff	89,58	51,48
Wasserstoff	5,99	3,44
Sauerstoff	38,71	22,20
Kupfer	39,72	22,88
	174,00	100,00.

Berechnet man diese Verhältnisse auf Atome, so erhält man:

12 At.	Kohlenstoff	73,56	51,71
5 -	Wasserstoff	5,00	3,51
4 -	Sauerstoff	32,00	22,51
1 -	Kupfer	31,70	22,27
1 At.	Spiroilkupfer	142,26	100,00.

Aus diesen Versuchen geht die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansicht hervor, dass das Oel eine Wasserstoffsäure mit ternärer Basis sey, und sie beweisen

ferner, dass diese Wasserstoffsäure in Beziehung auf die Metalle sich ganz gleich wie die übrigen bekannten verhalte. Diese Ansicht wird ferner dadurch unterstützt. dass wenn über verschiedene Metallverbindungen als über Spirollkupfer oder Spiroilsifber, Chlorgas geleitet wird, sich Chlorsilber oder Chlorkupfer und Chlorspiroil bildet, ohne auch nur die geringste Bildung von Salzsäure. Der schlagendste Beweis aber, dass das Oel eine Wasserstoffsäure ist, besteht darin, dass wenn es über Quecksilber mit Kalium in Berührung gebracht wird; sich bei ganz mässiger Erwärmung Wasserstoffgas entwickelt, während Spiroilkalium gebildet wird, aus welchem letzteren, durch Behandlung mit Salzsäure, das Oel mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wiederum abgeschieden wird. Die Einwirkung des Oels auf das Kalium. welche bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht, wird durch schwache Erwarmung so gesteigert, dass während der Entwicklung des Wasserstoffs die Verbindung des Spirosis mit dem Kalium unter Feuer-Entwicklung erfolgt. Dabei wird nicht die geringste Spur von Kohle oder eine kohlenhaltige Substanz abgeschieden, und das ausgeschiedene Wasserstoffgas ist vollkommen rein. Ist das Oel, welches zu diesem Versuche angewandt wird, nicht ganz wasserfrei, so findet, so wie es mit dem Kalium in Berührung kommt, sogleich eine Wasserstoffentwicklung statt; diese hört aber nach kurzer Zeit beinahe gänzlich auf; erwarmt man nun, indem man von Weitem eine glübende Kohle nähert, den Apparat, so beginnt dieselbe von Neuem in reichlicher Menge und mit 'derselben Heftigkeit, wie bei Anwendung des wasserfreien Oels.

## Spiroitwasserstoffsaures Ammoniak.

Uebergiesst man reine Spiroilwasserstoffsäure mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so verwandelt sich des flüssige Gemenge nach wenigen Secunden, unter Erwärmany und bedeutender Volumvermehrung, in eine feste Masse von spiroilwasserstoffsaurem Ammoniak, welches durch Waschen mit Alkohol vom Wasser und von überschüssiger Spiroilwasserstoffsäure befreit werden kann. Es besitzt einen schwach aromatisch-rosenartigen Geruch, ist geschmacklos und besitzt eine gelbe Farbe. In Wasser ist die Verbindung beinahe ganz unlöslich, doch nimmt das Wasser, einige Zeit damit in Bertihrung gelassen, eine gelbe Farbe an. In kaltem gewöhnlichen Alkohol ist das spiroilwasserstoffsaure Ammoniak nur wenig löslich: dagegen wird es sowohl von kaltem als heißem absoluten Weingeist in reichlicher Menge gelöst. Lässt man die kochende-Lösung erkalten, so erhält man spiroilwasserstoffsaures Ammoniak in zarten, durchsichtigen, büschelförmig gruppirten Nadeln von hellgelber Farbe krystallisirt. Im feuchten Zustande in verschlossenen Gefäsen ausbewahrt, zersetzt es sich nach einiger Zeit, und wird nach und nach schwarz, dann halbflüssig, es entwickelt sich Ammoniak, während ein auffallend durchdringender Geruch nach Rosenöl hervortritt.;

In der Siedbitze des Wassers erleidet das spiroilwassenstoffsaure, Ammoniak keine Veränderung seines Aggregatzustandes; bei +115° wird es flüssig, schmilzt wie Wachs, und verstüchtigt sich, einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ohne Rückstand, und ohne irgend eine Veränderung zu erleiden in einem gelben Rauch. Mit einer Kali- oder Natronlösung übergossen, entwickelt das spiroilwasserstoffsaure Ammoniak den ammontakalischen Geruch nicht sogleich, sondern erst nach längerem Zusammenseyn oder durch Erwärmen. Dieses Verhalten könnte auf die Vermuthung führen, dass sich in der Verbindung die Spiroilwasserstoffsäure und das Ammoniak in einem ähnlichen Verhältnisse finden, wie im Harnstoff Cyansaure und Ammoniak. Indessen verdient bemerkt zu werden, dass Säuren die Verbindung augenblick, ich zersetzen, indem sie das Oel unzergetzt

abscheiden, während ein entsprechendes Ammoniakealz gebitdet wird.

0,213 Grm. spiroilwasserstoffsaures Ammoniak, durch Verdunsten der weingeistigen Auflösung in Krystallen erhalten, wurde durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Auflösung wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampst, und die zurückgebliebene neutrale Salzmasse wieder in Wasser gelöst. Durch Fällen mittelst salpetersaurem Silberoxyd wurden 0,239 Chlorsilber erhalten, diese entsprechen 0,0288 Ammoniak. Es enthalten daher obige 0,213 Grm.:

Ammoniak	0,0288	13,52
Spiroilwasserstoff	0,1850	.86,48
	0.2138	100.00

#### oder:

1 At. Ammoniak	17,18	13,38
1 - Spiroilwasserstoff	111,56	86,62
1 At. Spiroilwasserstoff-Ammoniak	128,74	100,00.

## Spiroilkalium.

Man erhält das Spiroilkalium 1) durch Zusammenbringen des Kaliums mit Spiroilwasserstoffsäure bei mäfsiger Erwärmung unter Abscheidung von Wasserstoffgas; 2) durch Zusammenbringen sowohl der wäßrigen
als reinen Spiroilwasserstoffsäure mit aufgelästem Kali.
Das Spiroilkalium ist ziemlich schwer in Wasser löslich.
Wird die wäßrige Lösung langsam verdunstet, so erhält
man kleine prismatische Krystalle von strohgelber Farbe.
Einige Zeit der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich, indem
es Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, auf ähnliche
Weise wie das spiroilwasserstoffsaure Ammoniak. In
trocknen Gefäsen hält es sich jedoch sehr lange unzersetzt. Bei seiner Zersetzung zeigt es gleichfalls den rosenartigen Geruch. Zuletzt bleibt kohlensaures Kali.

1	At.	Kalium <sup>*</sup>	39,20	<b>26,87</b>	- 24,93 /
. 1	-	Spiroil	110,56	73,13	75,07
1	At.	Spiroilkalium	149,76	100,00	100,00.

Spiroilnatrium, Spiroilcalcium und Spiroilbaryum zeigen in ihren Eigenschaften dasselbe Verhalten wie das Spiroilkalium, nur sind die zwei letzten Verbindungen noch weniger in Wasser löslich.

Spiroilmagnium kann durch Schütteln der wässrigen Spiroilwasserstoffsäure mit Bittererdehydrat erhalten werden. Es erscheint als ein hellgelbes, fast unlösliches Pulver.

Einfach Spiroileisen. Einfach Chloreisen wird von der wäßrigen Lösung der Spiroilwasserstoffsäure nicht verändert; durch Zusatz von Ammoniak wird ein dunkelvioletblauer Niederschlag erzeugt.

Anderthalb Spiroileisen. Anderthalb Chloreisen bewirkt sogleich in der wässrigen Spiroilwasserstoffsäure eine schöne dunkel kirschrothe Färbung ohne Fällung. Wird diese Flüssigkeit der Lust ausgesetzt, so verliert sie nach einiger Zeit die Tothe Farbe, und es bleibt eine reine Auslösung von Anderthalb Chloreisen, in welcher ein neuer Zusatz von Spiroilwasserstoff jene kirschrothe Färbung wieder hervorbringt.

Halb-Spireitkupfer. Halb Chlorkupfer wird durch die Spiroilwasserstoffsäure nicht verändert; ein geringer Zusatz von Ammoniak bringt in dieser Mischung sogleich einen hellbraunen Niederschlag hervor.

Einfach Spiroilkupfer. Diese Verbindung erhält man am besten durch Schütteln einer wäßrigen Lösung der Spiroilwasserstoffsäure mit frisch bereitetem Kupferoxydhydrat. Dieses verliert sogleich seine blaue Farbe und verwandelt sich in grüne. Vermischt man schwefelsaure Kupferoxydlösung mit aufgelöstem Spiroilkalium, sofällt ein voluminöser Niederschlag zu Boden, der sich

aber nur langsam ablagert und ein deutlich krystallinisches Ansehen besitzt.

Spiroilzink. Zinkoxyd mit der wäsrigen Lösung der Spiroilwasserstossäure geschüttelt, entzieht dem Wasser sehr schnell die Säure. Das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an. Durch Abdampsen unter der Lustpumpe erhält man einen gelben pulvrigen Rückstand. Die wäsrige Lösung des Spiroilzinks wird durch Anderthalb-Chloreisen kirschroth gefärbt.

Spiroilblei. Reines Bleioxyd bildet, mit der Spiroilwasserstoffsäure zusammengebracht, kein Spiroilblei. Frisch bereitetes Bleioxydhydrat hingegen, mit der wäßrigen Säure einige Zeit in Berührung gelassen, verwandelt sich in ein aus kleinen glänzenden Blättchen bestehendes hellgelbes Polver von Spiroilblei.

Spiroilquecksilber. Rothes Quecksilberoxyd, mit der wäsrigen Sänre unter öfterem Schütteln lange in verschlossenen Gefäsen stehen gelassen, läst dieselbe unverändert. Man erhält aher Spiroilquecksilber, indem man spiroilwasserstoffsaures Ammoniak mit einer concentrirten Sublimatauslösung übergiesst. Der sich bildende Niederschlag ist voluminös, von slockiger Beschaffenheit und hell strohgelber Farbe.

Spiroilsilber. Silberoxyd löst sich in der wässrigen Spiroilwasserstoffsäure zum Theil auf. Die Lösung hat eine gelbe Farbe und einen metallisch bitteren Geschmack. Durch Abdampfen im luftleeren Raum wird ein schwarzbrauner Rückstand erhalten, welcher die Eigenschaft besitzt, in der Lichtslamme mit Detonation sich zu entzünden, unter Zurücklassung von metallischem Silber. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch der unaufgelöst gebliebene Antheil des Oxydes, welcher ebenfalls eine schwarzbraune Farbe angenommen hat.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Spiroil lassen sich größtentheils auch durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, nur müssen die Verbindungen schweroder emlöslich seyn, und zur Darstellung sehr concentrirte Lösungen von leicht löslichen Salzen angewandt werden. So wird zur Kalkverbindung das Chlorcalcium, zur Zinkverbindung das essigsaure Zinkonyd, zur Talkverbindung das Chlormagnium, zu den Eisenverbindusgen das Einfach- und Anderthalb- Chloreisen angewandt. Als Spiroilverbindung wählt man am besten das spiroilwasserstossaure Ammoniak, welches mit der concentrirten Lösung des Salzes übergossen wird. Auch das Spiroilbaryum, welches am leichtesten durch Sättigen des Barytwassers mit der Säure erhalten wird, kann als concentrirte Lösung sehr gut zur Darstellung, verschiedener Spiroilverbindungen angewandt werden. Die durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellten Verbindungen haben selten ein krystallinisches Ansehen, sondern erscheinen fast immer als ein feines und mattes Pulver.

### Spiroilsäure.

Behandelt man die Spiroilwasserstoffsäure mit einer nicht zu concentrirten Salpetersäure bei ganz mäßiger Erwärmung, und mit der Vorsicht, daß die Salpetersäure nicht im Ueberschuß angewandt wird, so verwandelt sich das Oel unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe in eine feste krystallinische Masse. Die so erhaltene Substanz ist die Spiorilsäure 1). Sie ist beinahe geruchlos, der Geschmack ist aufangs nicht auffallend, hinterher aber bemerkt man höftiges Kratzen im Schlunde und einen starken Reiz zum Husten.

Die Spiroilsäure ist sohmelzbar und zeigt große Neigung zum krystallisiren, besonders wenn sie aus dem ge-

1) Wird bei dieser Operation das Gas, welches sich entwickelt, in eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Chlorbaryum geleitet, so wird nicht die geringste Spur kohlensaures Baryt gebildet. schmolzenen Zustande wieder in den festen zurückgeht. In verschlossenen Gefässen kann sie sublimirt werden. jedoch wird meistentheils hei dieser Operation ein Theil zersetzt, unter Zurücklassung einer kohligen Masse. wasserfreien Zustande, wie sie durch Schmelzen erhalten wird, hat die Spiroilsäure eine schwach gelbe Farbe. Wird sie aber der Luft ausgesetzt, so zieht sie Feuchtigkeit an, und erlangt dadurch eine tiefe gelbe Farbe. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich; in Wasser aber nur in geringer Menge. Die Lösungen färben Haut und Nägel bleibend gelb. Lackmuspapier wird tief gelb gefärbt, eine Röthung aber kann uicht wahrgenommen werden. Wird die weingeistige Lösung der Spiroilsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bleibt dieselbe in zarten durchsichtigen Prismen von goldgelber Farbe zurück.

- O,190 geschmolzene Spiroilsäure gaben 0,350 Kohlensäure = 96,77 Kohle.
- 0,190 dito gaben 0,060 Wasser == 6,66 Wasserstoff. II. 0.243 geschmolzene Spiroilsäure gaben 0.450 Koh-
- II. 0,243 geschmolzene Spiroilsäure gaben 0,450 Kohlensäure = 124,42 Kohle.
  - 0,243 dito gaben 0,075 Wasser = 8,33 Wasserstoff. Aus diesen Verhältnissen ergeben sich für 100 Th.:

	I.	i II.
Kohlenstoff	50,92	51,18
Wasserstoff	3,50	3,43
Sauerstoff	45,58	45,39
	100,00	100,00.

Auf Atome berechnet, finden sich:

1	At.	Spiroilsäure	142,56	100,00.
8	-	Sauerstoff	64,00	44,92
5	<b>-</b> ·	Wasserstoff	5,00	3,50
12	At.	Kohlenstoff	`73,56	51,58

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in dem Augenblicke, in welchem das eine Atom Wasserstoff der Spiroilwasserstoffsäure oxydirt wird, von dem Radicale noch 4 Atome Sauerstoff aufgenommen werden. durch erklärt sich auch die Bildung der großen Menge salpetriger Säure, selbst bei Anwendung einer nur geringen Quantität Oel. Da sich vermuthen liess, dass bei der Oxydation ein Theil Salpeter - oder salpetriger Säure vom Radicale aufgenommen würde, eine Vermuthung, die auch noch dadurch unterstützt wird, dass die Spiroilsäure Haut und Nägel bleibend gelb färbt, eine Eigenschaft, welche übrigens auch dem Spiroilkalium und mehreren anderen Spiroilmetallen zukommt, so wurden verschiedene Versuche, sowohl zur Auffindung des Stickstoffs, so wie der genannten Säure, angestellt, aber weder von der einen noch der anderen Substanz nachgewiesen.

Wird die Spiroilsäure mit Kalium über Quecksilber ganz wenig erwärmt, so tritt plötzlich die heftigste Feuerentwicklung ein, wobei die Gefäse jedesmal mit großer Gewalt zerschmettert werden. Bei diesem Versuche wird, auch bei Ueberschuss von Kalium, nur ein Theil Spiroilsäure zersetzt; es scheidet sich eine schwammige Kohle aus, und es bildet sich ein Gemenge von Spiroilkalium mit schweselsaurem Kali.

Die reinen Alkalien verbinden sich sehr leicht mit der Spiroilsäure zu gelben Verbindungen, die durch Verdunsten der wäßrigen Lösung in kleinen gelben Krystallen erhalten werden. Hat man die Spiroilsäure in Aether gelöst, und schüttelt man diese Lösung mit aufgelöstem Kali oder Natron, so wird augenblicklich dem Aether die Säure entzogen. Die alkalischen Salze der Spiroilsäure lassen sich auch in Weingeist auflösen.

Sättigt man Ammoniak mit Spiroilsäure, so erhält man eine dunkel blutrothe Lösung. Wird diese zur Trocknifs verdunstet, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher, mit Aetzkali zusammengerieben, sogleich einen starken ammoniakalischen Geruch entwickelt. Wird das spiroilsaure Ammoniak in verschlossenen Gefäsen einer höheren Temperatur ausgesetzt, so zerlegt es sich; es entwickelt sich etwas Ammoniak, während ein öliger Körper überdestillirt, dessen Natur jedoch, wegen zu geringer Menge, nicht näher untersucht werden konnte.

Die wäßrige Lösung des spiroilsauren Natrons giebt, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit Kupferoxydsalzen einen grünen Niederschlag.

Anderthalb Chromeisen wird von dem spiroilsauren Natron nicht gefällt; dagegen, wie von dem Spiroilnatron, tief kirschroth gefärbt.

Werden die spiroilsauren Salze bei Zutritt der Lust erhitzt, so verpussen sie sich lebhaft, unter Zurücklassung der reinen oder kohlensauren Basis und einer stark absärbenden Kohle. Mengt man die spiroilsauren Salze mit leicht brennbaren Substanzen, wie mit Schwesel, so detoniren sie beim Erhitzen.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die Spiroilsäure ein; es entstehen augenblicklich Dämpfe von salpetriger Säure, während eine gelbe dickslüssige Masse gebildet wird, die erst nach einigen Tagen erhärtet. Diese gelbe Substanz hat einen ausgezeichnet bitteren Geschmack, färbt Speichel, Haut, Nägel u. s. w. tief gelb, ist schmelzbar und destillirbar, und besitzt in einem aussallenden Grade den Geruch nach frischer Butter. Kleesäure wird nicht gebildet. Mit Wasser einer Destillation unterworfen, geht sie mit den Wasserdämpfen unzersetzt, theils ausgelöst, theils als gelbes Pulver über. Wird der Rückstand von der wäsrigen Destillation, nachdem der gelbe Körper überdestillirt war, langsam verdunstet, so erhält man durchsichtige, ungefärbte prismatische Krystalle, deren Natur noch näher zu bestimmen ist.

Es wurde mehrmals versucht eine Elementaranalyse

mit dieser Substanz, welche saure Eigenschaften besitzt, zu veranstalten, aber jedesmal wurde, selbst bei dem vorsichtigsten Erhitzen, das Kupferoxyd in die Chlorcalciumröhre geschleudert, während öfters ein Theil unzersetzt in den Kaliapparat geführt wurde. Die Bestimmung der Kohlensäure ist jedoch einigemal gelungen. Nach dieser muß diese gelbe Substanz ein sehr sauerstoffreicher Körper seyn.

#### Chlorspiroil.

Das: Chlorspiroil erhält man durch Zersetzung der Spiroilwasserstoffsäure mit Chlor. Man lässt in einem passenden Apparate über die wasserfreie Säure sehr langsam und ohne den Apparat zu erwärmen, vollkommen trocknes Chlorgas streichen. Es beginnt augenblicklich Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure; geht die Entwicklung des Chlorgases nicht rasch, so findet nur eine unbedeutende Wärmeentwicklung statt. Man fährt mit der Entwicklung des Chlorgases so lange fort, bis sich keine Dämpfe von Salzsäure mehr zeigen. Die Spiroilwasserstoffsäure verwandelt sich vollständig in eine weiße, deutlich krystallisirte Masse. Ist aber das Oel fest geworden, so entfernt man den Chlorapparat und sublimirt bei der gelindesten Warme das gebildete Chlorspiroil. Man erhält die schönsten Krystallblättchen von blendend weisser Farbe, welche bei sehr geringer Warme schmelzen, und, wie bereits bemerkt, sich leicht von einer Stelle zur andern sublimiren lassen. Erhitzt man das Chlorspiroil stark, so farbt sich die geschmolzene Masse dunkler, und es bleibt ein sehr geringer kohliger Rückstand. Außer Chlorwasserstoffsaure und Chlorspiroil wird kein anderes Product gebildet.

Das reine Chlorspiroil besitzt einen eigenthümlichen etwas eromatischen Geruch, der jedoch sehr viele Achnlichkeit mit dem Geruche verdünnter Blausättre hat. Sein Siedpunkt scheint den des Wassers nicht zu übersteigen. Es ist entzündlich, und brennt mit einer grünlich sußenden Flamme.

In Wasser ist es ganz unauflöslich. Wird es mit Wasser gekocht, so wird es vollständig verflüchtigt; dabei bildet sich nicht die geringste Spur von Salzsäure. Es wird weder von trockner noch feuchter Luft verändert.

In Aether und Weingeist ist das Chlorspiroil leich löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Kopferoxyd einen grüngelben Niederschlag; Bleioxydsalze werden gelb gefällt. Barytwasser entzieht der weingeistigen Lösung augenblicklich das Chlorspiroil und bildet mit demaelhen einen gelben Niederschlag.

Mit den Alkalien giebt das Chlorspiroil neutrale, schwer lösliche, gelbe Verbindungen. Eisenoxydsalze werden von denselben schwarzblau gefärbt.

In den Verbindungen des Chlorspiroils mit den Metalloxyden und Alkalien scheint das Chlorspiroil als solches enthalten zu seyn, denn man erhält unverändertes Chlorspiroil, wenn diese Verbindungen durch eine Säure zersetzt werden. Salpetersaures Silberoxyd bringt in den, durch Salpetersäure zersetzten alkalischen Verbindungen, nachdem man durch Filtriren das Chlorspiroil getrennt hat, eine kaum bemerkbare Trübung hervor. .0,780 Grm. Chlorspiroil lieferten, auf die angegebene Weise behandelt, 0,09 Grm. Chlorsilber, also kaum 0,02 Grm. Chlor. Dieser kleine Chlorgehalt rührte ohne Zweifel von heigemengter Salzsäure her; denn von 0,628 Grm. Spiroilwasserstoffsäure wurden 0,795 Grm. Chlorspiroil erhalten; es hätten also wenigstens 0,157 Grm. Chlor aufgenommen werden müssen.

Wird Chlorspiroil mit Kalium bei ganz gelinder Wärme zusammengeschmolzen, so erfolgt plötzlich eine heftige Feuerentwicklung. Ein Theil des Chlorspiroils wird dabei zersetzt; es scheidet sich Kohle ab, während ein anderer Theil sich mit dem gebildeten Kali vereinigt.

Wird die zurückgebliebene Masse in Wasser gelöst, die Lösung durch Salpetersäure zersetzt, so fällt reines Chlorspiroil zu Boden. In der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit giebt salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Wird die neutrale Auflösung des Chlorspiroilkalis langsam verdunstet, so erhält man gelbe Krystalle, welche ganz geschmacklos und in Weingeist unlöslich sind. Erhitzt man diese Krystalle in einem Platintiegel, so tritt, bei einer Temperatur, bei welcher der Tiegel noch lange nicht glüht, durch die ganze Masse eine Feuererscheinung ein. Die Masse schwärzt sich und verwandelt sich bei anhaltender Hitze in reines Chlorkalium, in dessen wäßriger Lösung nicht die geringste alkalische Reaction wahrgenommen wird.

Aus allen diesen Versuchen scheint die eben ausgesprochene Ansicht, als verbände sich das Chlorspiroil als Ganzes mit den Salzbasen, bestätigt zu werden. sich hieran die Frage reihen, ob die sauren Eigenschaften des Chlorspiroils vom Chlor herrühren, und ob sich solche Chlorsäure (im Sinne der Sauerstoffsäure) mit beiden verbinden könne? Bis jetzt sind solche Verbindungen nicht bekannt, und desbalb möchte es wohl einfacher seyn, dass, wenn Chlorspiroil mit einem Metalloxyde zusammengebracht wird, 4 Atome Chlormetall und 1 Atom spiroilsaures Salz gebildet werden. Setzt man zu der Auflösung dieser zwei Salze eine Säure, so wird wieder Chlorspiroil abgeschieden und ein entsprechendes Metallsalz gebildet. Eben so kann man sich Doppelt-Verbindungen denken, welche aus einem Chlormetalle und einem bromigsauren Salze bestehen, aus welchen, durch Zusatz einer Säure, Chlorbrom abgeschieden wird.

0,327 Grm. geschmolzenes Chlorspiroil gaben 0,593 Grm. Kohlensäure = 162,94 Kohle.

0,327 dito gaben 0,099 Wasser == 10,98 Wasserstoff.

0,327 Grm. Chlorspiroil in vollkommen chlorfreien Kali gelöst, die Lösung abgedampft und den trocknen Rück-

Rückstand im Platintiegel geglüht, lieferten, nachdem die beim Glühen sich gebildete Masse in Wasser gelöst und durch Salpetersäure gesättigt war, 0,306 geschmolzenes Chlorsilber = 0,754 Chlor.

Kohlenstoff	162,94	49,83
Wasserstoff	10,98	3,35
Sauerstoff	77,68	23,77
Chlor	75,40	23,05
	327,00	100,00

## 1 Atom Chlorspiroil besteht daher aus:

12	At.	Kohlenstoff	73,56	50,38
.5	-	Wasserstoff	5,00	3,42
4	•	Sauerstoff	. 32,00	19,36
1	-	Chlor	35,47	26,84
			146,03	100,00.

Es wurde angegeben, dass von 0,628 Grm. Spiroilwasserstoffsäure 0,795 Chlorspiroil erhalten wurden. Nach dem festgestellten Atomgewichte müssen 111,56 Spiroilwas serstoff 146,03 Chlorspiroil liefern:

111.56 : 146.03 = 0.628 : 0.790.

## Bromspiroil.

Am einfachsten erhält man Bromspiroil, wenn Spiroilwasserstoffsäure mit Brom in einem Becherglas übergossen wird. Es beginnt sogleich die Entwicklung der Bromwasserstoffsäure; die Mischung erwärmt sich merklich, und gesteht zuletzt zu einer festen, grauweißen, krystallinischen Masse. Auch durch Schütteln der wäßrigen Spiroilwasserstoffsäure mit Bromwasser, bildet sich sogleich Bromspiroil, welches in weißen Flocken zu Boden fällt; die darüber stehende Flüssigkeit ist farb und geruchlos, und enthält Bromwasserstoffsäure. Um das Bromspiroil von anhängendem Brom und Spiroilwasserstoff zu befreien, schmilzt man es im Wasserbade, und

26

hält es so lange flüssig, bis sich keine sauren Dämple mehr zeigen.

Das Bromspiroil kommt in seinen Eigenschaften ganz mit dem Chlorspiroil überein. Es ist in Wasser ganz unlöslich; dagegen löst es sich leicht in Aether und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung erhält man es durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt. Das Bromspiroil schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur als das Chlorspiroil; läst sich aber wie dieses vollkommen sublimiren. Kocht man es mit Wasser, so verslüchtigt es sich unzersetzt.

Auch zu den Salzbasen verhält es sich ganz wie das Chlorspiroil, nur sind die alkalischen Salze schwerer löslich. 0,480 Grm. Bromspiroil, in Kali gelöst und die Lösung durch Salpetersäure zersetzt, lieferten nur 0,02 Bromsilber.

I. 0,510 Grm. geschmolzenes Bromspiroil gaben 0,690 Kohlensäure = 190,78 Kohle.

0,510 dito gaben 0,119 Wasser = 13,11 Wasserstoff.

Ferner wurden von 0,105 Grm. Bromspiroil, durch vorhergegangene Lösung in reiner Kalilauge und Verbrennung der entstandenen Verbindung, 0,100 Grm. Bromsilber erhalten. 0,510 Grm. Bromspiroil würden demnach 0,485 Bromsilber = 0,2036 Grm. Brom liefern.

Kohlenstoff.	190,78	37,41
Wasserstoff	13,11	2,57
Sauerstoff	192,41	20,02
Brom	203,60	40,00
	510,00	100,00.

II. 0,325 Grm. Bromspiroil lieferten:

0,457 Grm. Kohlensäure 126,00 Kohle 0,081 - Wasser 8,99 Wasserstoff.

II. 0,305 Grm. Bromspiroil lieserten:

0,409 Grm. Kohlensäure 113,00 Kohle 0,071 - Wasser 7,88 Wasserstoff.

Wird zu diesen Verhältnissen die Brombestimmung in I. gerechnet, so erhält man in 100 Theilen:

•	ı.	II.
Kohlenstoff	38,77	37,05
Wasserstoff	2,72	2,55
Sauerstoff	18,51	20,40
Brom	40,00	40,00
	100,00	100.00.

## Auf Atome berechnet, ergeben sich:

12	At.	Kohlenstoff	73,56	38,80
5	-	Wasserstoff	5,00	2,62
4	-	Sauerstoff	32,00	17,10
. 1	-	Brom	78,39	41,48
1	•	Bromspiroil	188,95	100,00.

#### Jodspiroil

Spiroilwasserstoff löst Jod in großer Menge auf, und bildet damit eine schwarzbraune Flüssigkeit; Bildung von Jodwasserstoffsäure wird aber nicht wahrgenommen. Man erhält Jodspiroil durch Destillation des Chlor- oder Bromspiroil mit Jodkalium. Schon beim Zusammenreiben dieser Substanzen findet ein Austausch der Bestandtheile statt, und beim Erwärmen sublimirt Jodspiroil. Es ist fest, hat eine dunkelbraune Farbe, ist leicht schmelzbar, und zeigt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften in Beziehung auf seine Löslichkeit in Wasser, Aether und Weingeist, auf sein Verhalten zu Salzbasen, wie das Chlor- und Bromspiroil.

# VII. Untersuchungen über die Doppelcyanüre; von Dr. R. Bunsen in Göttingen.

 ${f E}_{
m s}$  könnte auffallend erscheinen, eine Reihe von Verbindungen, welche schon mehrfach von ausgezeichneten Chemikern einer genauen Prüfung unterworfen eind, abermals zum Gegenstande einer speciellen Untersuchung zu machen, wenn nicht die neuerdings zuerst von Mosander beobachtete Neigung dieser Verbindungen Tripelsalze zu bilden, so wie die Schwierigkeiten, welche ihre Analyse darbietet, zu wiederholten Arbeiten über diesen Gegenstand aufforderte. Ich glaube daher für die nachstehende Arbeit in dem Umstande einige Entschuldigung zu finden, dass mehrere dieser Salze bisher verkannt, andere ganz übersehen worden sind, und dass eine genauere krystallographische Bestimmung derselben, bei der vorherrschenden Tendenz der elektropositiveren Cyanmetalle einander in ihren Verbindungen zu ersetzen, besonders dann nicht ohne alles Interesse seyn dürfte, wenn diese Untersuchung auf eine größere Anzahl der in diese Klasse gehörenden Körper ausgedehnt wird.

## I. Krystallform des Cyaneisen-Kaliums.

Man erhält dieses Salz durch langsames Abkühlen seiner Auflösung am schönsten krystallisirt. Die Krystalle besitzen einen geringen Grad von Härte, sind biegsam, durchsichtig, und zeigen einen glasartigen Glanz, der gegen die Richtung des Hauptblätterdurchganges in das Seidenartige übergeht. Sie gehören dem monodimetrischen Systeme an 1), und sind gewöhnlich so gruppirt, das

Bei den nachstehenden Betrachtungen habe ich das System und die Nomenclatur befolgt, welche Hr. Hofr. Hausmann in seinen »Formen der leblosen Natur« niedergelegt hat.

die A Flächen in einer Ebene liegen. Das diesem Systeme zukommende Axenverhältnis zeigt eine bemerkenswerthe Einfachheit.

$$EC: AC = 2:5$$

scheint nämlich der Wahrheit am nächsten zu kommen. Die Grundform für dieses System ist daher ein spitzes Quadratoctaëder mit Seitenkanten von 97° 56' und Grundkanten von 136° 24'.

Ich habe nur die Flächen P, D und A bemerkt, und zwar in den Combinationen:

1) 
$$\begin{array}{c} 8P \\ P \\ \end{array}$$
  $\begin{array}{c} 2A \\ a \\ \end{array}$  2)  $\begin{array}{c} 8P \\ P \\ \end{array}$   $\begin{array}{c} 2A \\ a \\ \end{array}$   $\begin{array}{c} 8D \\ d \\ \end{array}$  Fig. 3 Taf. VI.

Die Winkel, welche dieser letzteren Form entsprechen, sind nach der Rechnung und Messung folgende:

	Berechnet.	Beobachtet.
P-P	136° 24'	136° 22'
P-P'	97 56	97 55
P-a	111 48	114 52
P-d	138 58	138 55
d-a	119 30	119 40.

Es lassen sich bei diesen Krystallen fünf Blätterdurchgänge wahrnehmen: ein sehr ausgezeichneter nach der Richtung der Flächen A, und vier sehr schwache in der Richtung der primären Flächen.

### 2) Zusammensetzung und Krystallform des Cyaneisen-Ammoniums.

Man findet allgemein angeführt, dass dieses Salz in regulären Octaëdern krystallisire, und dass man es durch Digestion von reinem Berlinerblau mit Ammoniak erhalte. Ich habe zu wiederholten Malen vergeblich versucht, dasselbe aus reinen Materialien nach dieser Vorschrift zu bereiten, während ich im Gegentheil, bei einem Zusatz

von Salmiak oder einer anderen basischen Chlorverbindung, sehr ausgezeichnete Krystalle in reichlicher Menge erhielt. Diese Krystalle sind aber nicht Cyaneisen-Ammonium, sondern bestehen, wie ich unten zeigen werde, aus einer eigenthümlichen Verbindung zu gleichen Atomen von Salmiak mit diesem Körper. Sie zeigen bisweilen eine solche Flächencombination, dass man sie bei ihrer Kleinheit ohne genauere Winkelbestimmung wohl dem isometrischen Systeme zuzählen könnte.

Sehr leicht erhält man das reine Cyaneisen-Ammonium, nach der Vorschrift von Berzelius, durch Digestion von Cyaneisen-Blei mit kohlensaurem Ammoniak. Aber auch dieses Salz krystallisirt nicht in regulären Octaëdern, sondern ist mit dem analogen Kaliumsalze isomorph. Es besitzt eine weiße, in's Gelbliche spielende Farbe, ist in seinen Krystallen vollkommen durchsichtig, erhält sich in trockner Gestalt an der Luft, löst sich sehr leicht im Wasser auf, und wird beim Kochen und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in dieses Auflösung zersetzt. In Alkohol ist das Salz unauflöslich, und wird, mit Chlornatrium vermischt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, in Cyaneisen-Ammonium-Salmiak und Cyaneisen-Natronium zerlegt.

Das Salz, welches zur Untersuchung verwandt wurde, war aus reinem Cyaneisen-Blei und kohlensaurem Ammoniak bereitet, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure krystallisirt.

- A. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 15,411 unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln mit Kali destillirt. Beim behutsamen Abdampfen in einem Uhrglase lieferten die in Chlorwasserstoffsäure condensirten Dämpfe 05,864 Salmiak, welcher 50,92 Proc. Cyanammonium in der Verbindung entspricht.
- B. Die Bestimmung des Cyaneisens geschah auf die Weise, das 05,743 der Verbindung durch salpetersau-

res Bleioxyd gefällt wurden. Das erhaltene Cyaneisen-Blei wog 1,372, und antspricht 31,93 Proc. Cyaneisen.

Nimmt man den Verlust bei der Analyse als Wassergehalt an, so ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung dieser Verbindung:

		Theorie.	Versuch.
Fe Cy	6,691	31,94	31,93
2NH Cy	10,886	51,96	50,92
3 <del>H</del>	3,374	16,10	17,15
	20,951	100,00	100,00.

Da das in Frage stehende Salz eine andere Krystallform als das von Berzelius untersuchte zeigte, welches nur 1 Atom Wasser enthielt, und nach den Versuchen in dieser mit dem Blutlaugensalze isomorphen Verbindung, in Uebereinstimmung mit der Theorie, 3 Atome Wasser enthalten sind, so habe ich den Wassergehalt noch durch einen besonderen Versuch ermittelt. Es schien mir um so nöthiger eine besondere Sorgfalt auf diese Bestimmung zu verwenden, weil sich das Mittel aller bei der Analyse begangenen Fehler bei der Bestimmung des Wassergehalts summirt. Ich habe mich dazu einer sehr einfachen Methode bedient, die zugleich als Verificationsmittel für die Analyse angesehen werden Ich habe nämlich das Aequivalent dieser zusammengesetzten Verbindung noch auf eine andere Weise bestimmt, als durch Summation der Aequivalente ihrer Bestandtheile, indem ich die Gewichtsmenge des Cyaneisen-Ammonium-Salmiaks ausmittelte. die erforderlich ist, um eine ebenfalls bestimmte Quantität eines Salzes zu zersetzen, dessen Aequivalent bekannt ist.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Auflösung von 05,743 der Cyanverbindung in Wasser bereitet, welche 1005,579 wog, und eben so 1065,474 einer Auflösung, welche 25,320 salpetersaures Bleioxyd enthielt. Eine be-

liebige Menge dieser beiden Flüssigkeiten wurde darauf so lange in einem Cylinder vermischt, bis keine derselben für sich, im Uebermaasse hinzugesetzt, eine Trübung mehr hervorbrachte. Nachdem eine vollständige Fällung der beiden Salze durch ein solches probirendes Verfahren bewirkt war, betrug die rückständige Bleisolution 405,418, die übriggebliebene Auslösung des Cyaneisen-Ammoniums aber nur 05,874. Es ergiebt sich daher aus einer einfachen Betrachtung, dass 1,4393 salpetersaures Bleioxyd erforderlich sind, um 0,7364 Cyaneisen-Ammo-Vom ersteren werden aber 2 At. nium zu zersetzen. gegen 1 At. des letzteren erfordert. Das At. der Verbindung =x ergiebt sich daher aus der Proportion 1,4393:0.7364=41.43:x zu 21,200, dem oben gefundenen sehr nahe kommend. Der nach dieser Bestimmung berechnete Wassergehalt würde 17,09 betragen. Dieser Versuch liefert also eine vollständige Bestätigung der obigen Zusammensetzung.

Da das völlig reine Salz gewöhnlich sehr schwierig und mit gekrümmten Flächen krystallisirt, so findet man nur selten zur reflectorischen Messung taugliche Individuen. In Verbindung mit Blutlaugensalz, mit dem es gemeinschaftlich anschießt, zeigt es eine weit größere Krystallisationstendenz.

Der Winkel, welchen die primären Flächen bei dem reinen Salze an der Basis der Grundform mit einander bilden, beträgt im Mittel aus mehreren, fast um ½° differirenden Messungen 136° 45′. Als Neigung der primären Flächen gegen die A Flächen ergab die Messung den Winkel 111° 31′. Bisweilen treten die primären Flächen nur in halber Combination auf und bilden die Form Fig. 4 Taf. VI.

Aus der Uebereinstimmung der Winkel und des Blätterdurchganges dieses Salzes und des Cyaneisen-Kaliums läfst sich mithin der Schluss ziehen, das des Cyankalium und Cyanammonium, welche für sich beide im regulären

Systeme krystallisiren, auch in den anisometrischen Systemen ihrer Verbindungen isomorph sind.

3) Zusammensetzung und Krystallform des Cyaneisen Ammonium-Salmiaks.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass man dieses Salz durch Digestion von Berlinerblau mit Ammoniak und Salmiak erhält, oder durch Krystallisation einer Auflösung von Salmiak und Cyaneisen-Ammonium. sen erhält man auf diese Art das Salz stets mit Cyaneisen verunreinigt, welches demselben eine mehr oder weniger grüne Farbe ertheilt. Die zweckmässigste Bereitungsmethode besteht darin, dass man 2 Th. Blutlaugensalz, 2 Theile Salmiak und 12 Theile Wasser einige Zeit lang kocht, die Auflösung von dem ausgeschiedenen Cyaneisen abfiltrirt und durch langsames Abkühlen der Krystallisation unterwirft. Bei einem gehörigen Grade der Concentration scheiden sich vor dem Krystallisiren des Salmiaks sehr schöne, oft & Zoll große Krystalle Der später krystallisirende Salmiak ist noch mit vielen Krystallen dieses Salzes vermengt, die sich nach dem Frocknen der Masse leicht mechanisch trennen las-Um das Salz vollkommen rein zu erhalten, muss es noch einmal im luftleeren Raume über Schwefelsäure der Krystallisation unterworfen werden.

Die Krystalle zeigen eine so große Krystallisationstendenz, daß sie sich noch vergrößern, wenn die Auflösung schoń lange ein und dieselbe Temperatur angenommen hat. Sie sind weingelb oder eitronengelb, wasserhell, sehr spröde und an der Luft vollkommen beständig. Im Wasser lösen sie sich sehr leicht auf, werden aber beim Kochen in Cyaneisen, welches niederfällt, und Cyanammonium, das als Gas entweicht, zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Chlorwasserstoffsäure, indem sich das Salz beim gelinden Erhitzen auflöst, und nahe beim Kochpunkt der Schwefelsäure die bekannte

Zersetzung der Doppelcyanüre erleidet. Beim Glühen an der Luft decrepitirt es sehr heftig und hinterläßt nur reines Eisenoxyd. Durch Metallsolutionen wird es eben so wie Blutlaugensalz gefällt, indem Salmiak in der Auflösung zurückbleibt.

Die zu der Analyse bestimmte Menge der Verbindung war nach der letzterwähnten Methode bereitet und im luftleeren Raume umkrystallisirt.

- A. 25,818 derselben lieferten, bei der Behandlung mit einer Auflösung von chemisch reinem Aetzkali, 15,998 Salmiak, welcher 22,71 Proc. Ammoniak entspricht.
- B. Nach der Abscheidung des Ammoniaks wurde die Auslösung bis zur angehenden Trockenheit verraucht, und durch Kochen mit concentrirter Schweselsäure eine vollständige Zersetzung der Cyanmetalle bewirkt. Nachdem das ausgeschiedene neutrale schweselsaure Eisenoxyd durch einen Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure wieder in Auslösung versetzt war, lieserte die vollkommen klare, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Fällen mit kohlensaurem Natron 05,5294 Eisenoxyd, welches 25,68 Proc. Cyaneisen in der Verbindung entspricht.
- C. Um den Chlorgehalt zu bestimmen wurden 16,4325 in den Bauch einer trocknen Digerirflasche gebracht, vermittelst einer Glasröhre mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, erwärmt, und wieder erkalten gelassen, bis das Salz eine zusammenhängende am Glase haftende krystallinische Masse bildete. Die von dieser Masse nicht bedeckte Höhlung des Glases wurde darauf nach unten gekehrt und mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, das Glas mit einer in Aetzbarytsolution mündenden Entbindungsröhre verschlossen, und nun erst durch Neigung des Glases die Schwefelsäure mit dem Salze in Verbindung gebracht. Nachdem die Zersetzung durch Kochen der Schwefelsäure bewirkt, und die in der Verbindung enthaltene Chlorwasserstoffsäure durch die bei der Zersetzung entweichenden Gasarten in die Barytauflösung übergetrie-

ben war, wurde diese von dem gebildeten schweslichtsauren und schweselsauren Baryt absiltrirt, mit Salpetersäure versetzt und durch Silbersolution gefällt. Das erhaltene Chlorsilber betrug 05,985 und entspricht 17,442 Chlorwasserstossäure. Diese sind in dem Salze mit 8,22 Ammoniak zu 25,66 Salmiak verbunden. Es bleiben daher 14,64 Ammoniak, die, mit Cyanwasserstossäure verbunden, 38,01 Proc. Cyanammonium entsprechen.

, Bringt man den Verlust als Wasser in Anschlag, so ergieht sich folgende Zusammensetzung der Verbindung:

	Atomenzahl.	Gefunden.	Berechnet
Fe Cy	6,691	25,68	23,99
2NH Cy	11,137	38,01	39,92
NH4 Cy	6,696	25,66	24,00
3 <del>H</del>	3,372	10,65	12,09
	27,896	100,00	100,00.

Zur Verification dieser Analyse wurden 15,003 der fraglichen Cyanverbindung in so viel Wasser aufgelöst, dass die ganze Auslösung 185,501 wog. Eine andere Auflösung von 2,621 krystallisirtem Kupfervitriol wog 225,419. Ein Theil dieser Auflösungen wurde in einem mit Wasser gefüllten Cylinder gemischt, und so lange von der einen oder anderen hinzugebracht, bis beide, einzeln hinzugesetzt, keine Trübung in der überstehenden Flüssigkeit mehr hervorbrachten. Als die gegenseitige Zersetzung auf diese Weise vollständig bewirkt war, betrug die rückständige Auflösung des Kupfervitriols 135,128 und die der Cyanverbindung 05,437. Aus diesen Versuchen folgt, dass 05,9793 Cyaneisen-Ammonium-Salmiak erforderlich sind, um 15,0862 Kupfervitriol zu zersetzen. Zur Zersetzung von 2 At. des letzteren wird aber 1 At. des ersteren erfordert. Daher müssen die Zahlen 1,0862 und 0,9793, wenn die eben gefundene Zusammensetzung richtig seyn soll, sich verhalten wie 2 At. Kupfervitriol =31,18 zu 1 At. der Cyanverbindung

=27,89; sie stehen aber im Verhältniss von 31,18:28,11, welche letztere Zahl dem oben auf anderem Wege gefundenen Atomgewichte der Verbindung so nahe kommt, als man nur immer erwarten kann. Der procentische Wassengehalt würde nach diesem Versuche 12,00 betragen, ebenfalls der Theorie sehr nahe kommend.

Die Krystalle dieses Salzes, welche sich durch einen lebhaften Glasglanz, und gewöhnlich durch große Ebenheit der Flächen auszeichnen, lassen sich sehr schaf durch das Reflexionsgoniometer messen. Sie gehören dem monotrimetrischen Systeme an. Als Grundform für die nur in halber Combination auftretenden Flächen habe ich ein wenig spitzes Rhomboëder mit Seitenkanten von 96° 52′ und Grundkanten von 82° 40′ angenommen, dem das Axenverhältnis

### HI: IA=0,8391: 1

zukommt. Diese Grundform ist bisweilen rein für sich ausgebildet. Außerdem finden sich auch die Flächen A, die dann gewöhnlich in Combination mit den Flächen eines secundären Rhomboëders vorkommen, dem das Neigungsverhältnis FA ½ zukommt. Das unreine, aus Berlinerblau bereitete Salz zeigt gewöhnlich die Form dieses secundären Rhomboëders rein ausgebildet (Fig. 6 Taf. VI). Dies spitze Rhomboëder besitzt Seitenkanten von 75°38 und Grundkanten von 104°22'. Die directe Messung ergab Winkel von 74°30' und 105°50' — eine Disserenz, die in der Schwierigkeit ihren Grund hat, welche die gewöhnlich gebogenen Flächen dieser Gestalt einer genauen Messung entgegensetzen.

- 1)6P
- 2)  $6P \cdot 2A$
- 3)  $6P \cdot 2A \cdot 6FA_{\frac{1}{4}}$  (Fig. 9 Taf. VI)
- 4)  $6FA_{\frac{1}{4}}$

Ich habe durchaus keinen Blätterdurchgang bei den Krystallen entdecken können. Es bleibt daher der Willkühr überlassen, welches dieser beiden Rhomboëder man als Grundform annehmen will. Ich habe das erstere als solche angenommen, weil bei dem reinen Salze die Flächen desselben vorherrschen, und eine genauere Messung gestatten. Wollte man das hier als secundär angenommene als Grundform betrachten, so erscheint das als Rhomboëder, durch gleichwinklige Abstumpfung der Seitenkanten entstanden, wie diess auch aus dem Parallelismus der Combinationskanten der Uebergangsformen beider hervorgeht.

Die berechneten und beobachteten Winkel sind folgende:

	Gemessen.	Berechnet,
P-P	96° 52'	
P-P'	82 54	83° 8'
P-a	, <b>130 0</b>	129 59
x-P	126 59	126 59
x-P'	116 50	117 17
a-x	112 50	112 45

## 4) Krystallform des Cyancisen-Natriums.

Diese Verbindung, welche noch leichter und ausgezeichneter krystallisirt als das entsprechende Kaliumsalz, war durch langsames Abkühlen seiner Auflösung im Was-Die Krystalle vergrößern sich noch ser krystallisirt. eine Zeit lang, wenn die Auflösung schon eine bestimmte Temperatur angenommen hat. Sie besitzen eine hellweingelbe Farbe, sind vollkommen durchsichtig, sehr spröde, und zeigen keine Spur eines Blätterdurchganges. der Lage der Flächen und ihren Combinationen ergiebt sich, dass das System dieser Krystallisation das trimetrische ist. Nimmt man die Flächen d (Fig. 7 Taf. VI) als die Flächen D' und b' als die B' Flächen an welche Annahme sich dadurch rechtfertigt, dass d' gegen e' rechtwinklig gesetzt ist, und dass die Winkel, welche e mit b' bildet, gleich sind - so ergiebt sich als

Grundverhältnis der Form, welches der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint:

$$B'E:EC:AC=6.057:7,176:10,00.$$

Primäre Flächen scheinen bei dieser Krystallisation nicht vorzukommen. Von äußeren Gränzflächen habe ich bemerkt E, B', B und D. Von secundären Flächen der Hauptzonen finden sich BD'2 und  $AB\frac{4}{3}$ . In einer transversalen Nebenzone kommen die Flächen

vor. Die gewöhnliche Verhindung derselben ist:

$$\frac{4E}{e} \cdot \frac{2B}{b} \cdot \frac{2D'}{d'} \cdot \frac{2AB\frac{4}{3}}{o} \cdot 4\binom{AE8}{x} \cdot \frac{D'B7}{x}$$
Fig. 7 Taf. VI.

Aus diesen treten dann noch bisweilen die Flächen

 $oldsymbol{2B'}$ .  $oldsymbol{2BD'2}$  in Combination. Krystallisirt das Salz aus sehr concentrirten Auflösungen, so zeigt sich nicht selten eine von der oben betrachteten sehr abweichende Form, welche durch die Combination der Flächen 4E. 2D gebildet wird, und die ein schiefes, geschobenes, vierseitiges Prisma darstellt, Fig. 5 Taf. VI, so dass man anfangs wohl versucht seyn könnte in diesen Krystallen eine dimorphe Gestalt zu erkennen. Die Winkel stimmen aber mit denen der oben betrachteten Krystalle überein. Die Flächen b' und b nehmen auch wohl so an Größe zu, daß die E Flächen ganz verdrängt werden. Sie stossen dann unter Winkeln von 90° zusammen. Indessen ist mir diese Form nur ein Mal vorgekommen. Die Krystalle sind-glasglänzend, und besitzen sehr spiegelnde Flächen. Durch Messung und Rechnung ergaben sich folgende Winkel:

•	Gemessen.		Berec	Berechnet.	
e'-e'=e -e	<b>99</b> °	40′			
e'-b'=e-b'	139	<b>50</b>	1390	44	
e'-b=b-e	130	<b>10</b> .	130	7	
d'-b'	136	48	136	48.	
o —b'	128	37	, 128	<b>38</b>	
d'-e'	123	51	123	44	
o-e'	118	29	118	22	
d'— $r$	129	6	129	5	
x-x	104	· 8	104	0	
x-d'	127	40	127	45	
x - o	123	5	123	0	
b-x	127	56	127	58	
x-e'	108	<b>30</b>	108	<b>30</b>	
x-e	118	<b>33</b>	118	35	

### 5) Krystallform des Cyaneisen-Baryum-Kaliums.

Man erhält dieses Salz, das früher mit Cyaneisenbaryum verwechselt worden ist, nach der von Berzelius angegebenen Methode am besten krystallisirt, indem man zwei Theile Cyaneisen - Kalium mit einem Theile Chlorbaryum in so viel Wasser auflöst, dass beide Auflösungen, kochendheiss mit einander gemischt, erst nach und nach beim langsamen Erkalten diesen Körper aus-Obgleich die Krystalle nur eine sehr geringe Größe erreichen, so pflegen ihre Flächen doch so glatt und glänzend zu seyn, dass sie sich besonders gut zur Messung mit dem Reflexionsgoniometer eignen. Taf. VI stellt 'die Gestalt der Krystaile dar. gleichen Neigung der Flächen P gegen a lässt sich schliesen, dass diese Krystalle dem monometrischen Systeme angehören. Die Flächen treten nur in halber Combination auf, und bilden ein wenig stumpfes Rhomboëder, mit Seitenkanten von 81°23', und Grundkanten von 98° 37'. Das Axenverhältnis dieser Grundform ist:

HI: IA = 0.5517: 1.

Es sind mir nur die primären und A Flächen vorgekommen. Die ersteren erscheinen gewöhnlich für sich rein ausgehildet, wenn man das Salz einer nochmaligen Krystallisation unterwirft; die letzteren nehmen oft so an Größe zu, daß die Krystalle einen taselförmigen Typus und die Rhomboëderslächen eine dreieckige Gestalt annehmen. Aus dem Axenverhältniß ergab sich folgende Vergleichung der gemessenen und berechneten Winkel:

	Gemessen.	Berechnet.	
P-a	118° 53'	118° 53'	
P - P	81 29	81 23	
P'-P	98 33	98 37	

Die Krystalle besitzen drei den primären Flächen entsprechende Blätterdurchgänge. Nach der Richtung der Flächen scheint sich keine Spaltung vollführen zu lassen. Der Glanz der Krystalle liegt zwischen Glas- und Demant-Glanz.

#### 6) Krystallform des Cyaneisen-Baryums und Cyaneisen-Calciums.

Die geringe Anzahl der Flächen des Cyaneisen-Baryums gestattet es nicht, das Krystallisationssystem desselben zu bestimmen. Es krystallisirt in plattgedrückten, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen, die an den Enden mit einer gegen die Flächen des Prismas gerichteten Zuschärfung versehen sind (Fig. 8 Taf. VI). Die Flächen c besitzen eine Streifung, die einer Fläche a zu entsprechen scheint.

$$b-c$$
 90° 0'  $a-b$  142 49.

Was das Calciumsalz anbelangt, so ist es mir nicht gelungen zur Messung taugliche Individuen darzustellen. Die Krystalle desselben bilden geschobene, plattgedrückte, vierseitige Prismen, welche an den Enden durch zwei transversale Zonen von Flächen geschlossen erscheinen, die gegen die schmäleren Flächen des Prismas gerichtet sind. Mehrere Messungen der größeren Kanten des Prismas schwanken zwischen 133° 36' und 132° 19'.

VIII. Ueber einige Producte der trocknen Destillation; von H. Hefs zu St. Petersburg.

(Aus den Mémoires de l'Academie Imp. de Sciences de St. Petersbourg, VIme Série T. III. Mitgetheilt vom Versasser.)

## I. Steinöl (Naphta).

Es wird jedem Chemiker bekannt seyn, wie sehr es den Angaben der Schriftsteller über Steinöl an Bestimmtheit abgeht.

Ein eigenthümlicher Geruch und das Vermögen den kräftigsten chemischen Agenzien zu widerstehen, charakterisiren diesen Stoff ganz besonders. Die vorzüglichste Untersuchung, die wir über Steinöl besitzen, verdanken wir Th. de Saussure 1). Sie ist auch in die meisten Lehrbücher übergegangen. Saussure giebt den Kochpunkt der gereinigten Naphta auf 80° C. an.

Nach ihm haben einige andere Chemiker versucht das Steinöl in verschiedene Bestandtheile zu zerlegen. Un verdorben zerlegte es durch Destillation in verschiedene Oele, wovon das erste bei 95° siedete, ein anderes bei 112° ½, ein anderes bei 313°. Keine von diesen Flüssigkeiten hatte aber einen beständigen Kochpunkt. Dasselbe bestätigten auch die HH. Sell und Blanchett 2). Sie erhielten bei der Destillation von persi-

27

<sup>1)</sup> Biblioth. univers. Vol. IV p. 116 et Vol. VI p. 115, und Ann. de chim. et de phys. T. IV p. 314 et T. VI p. 308.

Ann. der Pharm. T. VI p. 259, und Poggend. Ann. Bd, XXIX S. 149.

schem Steinöl erst eine leichte farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch, spec. Gewicht 0,749, bei 15° C. Kochpunkt 94° C. Ein zweiter Theil des Destillates kochte von 118° C. bis 138°, ein dritter Theil kochte bei 187° C. Thomson giebt den Kochpunkt des Steinöls zu 160° C. an, und fand, dass er bis 178° stiege.

Reichenbach führt an 1), dass er dessen Siedpunkt von 200° C. bis 162° C. herabgebracht habe. Diese Angaben werden hinreichen zu zeigen, das eine vollkommene Reinigung des Steinöls noch von Niemanden erreicht worden sey.

Das natürliche Steinöl von Bacu hat ein spec. Gewicht 0,835 und fängt bei 140<sup>5</sup> C. zu sieden an. Ich versuchte es durch wiederholte Destillationen zu reinigen, wobei ich bald gewahrte, das das beste Mittel, um meinen Zweck zu erreichen, darin bestand, das Product der Destillation mit Hülfe des Thermometers zu berechnen.

So wurden z. B. die Producte, die von 140° bis 160° übergingen, für sich aufgehoben, so auch die von 160° bis 180° und von 180° bis 200°; denn weiter trieb ich für's Erste die Destillation nicht. Es wurde dann das Product der Destillation zwischen 180° und 200° für sich destillirt. Es fing bei 160° an zu sieden, und die Destillation wurde fortgesetzt bis der Kochpunkt bis auf 180° gestiegen war. Der Rückstand, der bei 180° kochte, wurde vorläufig bei Seite gesetzt; das Uebergegegangene wurde aber mit dem Antheil des Destillates gemischt, der das erste Mal zwischen denselben Gränzen der Temperatur erhalten worden war. So wurden verschiedene Destillationen vorgenommen, und zwar mit den verschiedenen Producten, von den schwersten angefangen und allmälig bis zu den leichtesten fortgesetzt. aber die leichteren Producte, die nämlich, welche den

<sup>1)</sup> Schweigger-Seidel's neues Jahrbuch der Chemie und Physik. Bd. LXII oder Jahrg. 1831 Bd. II S. 150.

niedrigsten Kochpunkt hatten, für sich destillirt wurden, so zerfielen sie ebenfalls, unter beständigem Steigen des Kochpunktes, in zwei Flüssigkeiten von verschiedener Siedhitze. Der Rückstand, der nun einen höheren Kochpunkt hatte, wurde mit einer der früher erhaltenen Flüssigkeiten von gleichem Kochpunkte gemischt und wieder der Destillation unterworfen. So ging man jetzt die Reihe der Flüssigkeiten durch, von der leichtesten zur schwersten oder, was hier das Nämliche war, von dem niedrigsten Kochpunkt zum höchsten. Bei diesem ersten Cyclus von Destillationen wurden Zwischenräume von 20° beobachtet. bei den folgenden Reihen aber wurden die schwereren Producte nach Intervallen von 10°, die leichteren aber, nachdem sich der Kochpunkt um 5° geändert hatte, getheilt. So wurden in dieser Weise, mit einer Quantität von ungefähr 18 Pfund Steinöl, nicht weniger als 90 verschiedene Destillationen unternommen, und immer war noch keine Flüssigkeit von beständigem Siedpunkt erhalten worden. Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass man durch eine andere Methode der Destillation die leichteste Flüssigkeit, die aus dem Steinöl ausgeschieden werden kann, auf eine weniger mühsame Weise erhalten hätte:aber es lag mir daran zu prüfen, ob das Steinöl wirklich, so wie von Anderen angegeben worden, aus drei oder vier Oelen von verschiedenem Kochpunkte bestehe, oder nur aus dem Gemenge von zwei Elementen. konnte z. B. die Flüssigkeit, die bei 140° kochte, in zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit getheilt werden, und destillirte man dann wieder den leichteren Theil jedes Mal für sich, so konnte man wieder mit dem Kochpunkt herabgehen, so weit als man früher mit anderen Flüssigkeiten gegangen war.

Da ich nun die Hoffnung aufgeben musste, auf diesem Wege eine Flüssigkeit von beständigem Kochpunkt zu erhalten, so fing ich damit an, die Eigenschaften des so erhaltenen Steinöls zu prüfen. Es ist farblos, höchst dünnflüssig, nimmt, wenn es mit etwas Schwefelsäure geschüttelt wird, die den brenzlichen Geruch absorbirt, einen angenehmen gewürzhaften Geruch an, hat ein spec. Gewicht 0,75 und fängt bei 80° zu kochen an. wirklichen Sieden kommt es aber weit später, ungefähr bei 130° C. Es ist vollkommen geschmacklos, für's Gefühl fast unmerklich, wenn man die Finger damit benetzt, indem es sich dabei weder dem Wasser, noch dem Alkohol, noch den fetten Oelen gleich verhält. Wasser getrooft, breitet es sich bei weitem nicht in dem Grade aus wie das ungereinigte Oel. Es dehnt sich beim Erwärmen sehr bedeutend aus. Für sich an der Luft erleidet es keine Zersetzung und ist leicht entzündlich. Sowohl Schwefelsäure als Salpetersäure, mit denen man es erwärmt, lassen es, ohne es zu zersetzen, abdestilliren.

Wem fällt bei dieser Beschreibung nicht die große Aehnlichkeit mit dem Reichenbach'schen Eupion auf? Auch Reichenbach, als er die Eigenschaften des Eupion zuerst beschrieb, konnte nicht umhin, die Aehnlichkeit mit diesem und dem Steinöl in Erwägung zu ziehen. Er stellte daher vergleichungsweise einige Versuche an. Aus den Versuchen seiner Vorgänger scheint er leider nur die weniger zuverlässigen zum Masstabe seiner Vergleichung genommen zu haben.

Wenn man die große Masse von Arbeiten, die er in den letzten Jahren über die Producte der trocknen Destillation geliefert und durch die er das bis dahin so dunkle Feld gelichtet hat, in Betracht zieht, so kann man sich in der That nicht wundern, wenn er einzelne, ihm nahe liegende Gegenstände übersehen konnte. Ich glaube daher seine anerkannten Verdienste durch Nachweisung einiger Irrthümer nicht schmälern zu können. Wir wollen also die Gründe beleuchten, die ihn dazu brachten, sich über die gleiche Natur beider Stoffe zu täuschen Hauptsächlich rührt der Irrthum von der ungenauen Angabe des Kochpunktes her; denn in seiner ersten Ab-

handlung gab ihn Reichenhach 1) auf 169° C. bei 27" Barometerstand. Nach einer solchen Angabe ist man leicht zu glauben berechtigt, dass der Kochpunkt bestän-Diesen Kochpunkt vergleicht nun Reichenbach mit dem von Saussure von 85°,5 C. für das Steinöl angegebenen, und bemerkt dabei, dass es » auf ein Mal sehr weit vom Eupion abstehe, und die Hoffnung, sie jemals als identisch vereinen zu können, in eine weite Ferne rücke.« Es ergab sich aber später 2), dass das Eupion von Reichenbach keinen beständigen Kochpunkt hatte, denn er gab den Kochpunkt desselben, nachdem er es auf einen größeren Grad der Reinheit gebracht hatte, auf nur 47° C. an, von 169°, wie seine frühere Angabe lautete. Was aber Saussure's Angabe betrifft, so erhellt aus seiner Arbeit 3), dass der Siedpunkt nicht durch das Thermometer bestimmt, sondern dass er aus der Dilatation einer mit Naphtadampf gesättigten Lustmenge berechnet worden ist, nach der seit lange nicht mehr statthaften Hypothese, dass allen Flüssigkeiten, gleich entfernt von ihrem Kochpunkte, gleiche Dampfspannung zukomme. In einem späteren Aufsatze 4) lehrt uns Reichenbach dass Steinöl in den Steinkohlen schon fertig präexistire, und zieht daraus den merkwürdigen Schluss, dass es kein Product der Verkohlung sey. Einige vergleichende, aber sehr unzulängliche Versuche, bestärkten ihn in der Meinung einer großen Aehnlichkeit zwischen Steinöl und Terpenthinöl, und so entstand in ihm der kühne Gedanke, dass das Steinöl wahrscheinlich das Terpenthinöl der Pinien der Vorwelt sey, dass alle Steinkohlenlager sich nie in einer hohen Tem-

Journal f
 ür Chemie und Physik, von Schweigger-Seidel Bd. LXII S. 133.

<sup>2)</sup> Journal der practischen Chemie, Bd. I. S. 384.

<sup>3)</sup> Ann. de chim. et de phys. T. IV p. 315.

<sup>4)</sup> Jahrbuch der Chemie, Bd. LXIX S. 19 bis 29.

peratur befanden, und das Eupion und Steinöl grundverschieden seyen. Al. v. Humboldt bemerkte schon
in der naturforschenden Gesellschaft zu Breslau (1833),
wie wenig diese Hypothese annehmbar sey, da die organischen Ueberreste, die in den Steinkohlenformationen
vorgefunden werden, vorzugsweise dem Geschlechte der
Palmen und Farrenkräuter angehören. — Ueberdiess führt
die Geognosie Thatsachen auf, z. B. die Verwandlung der
Braunkohle durch trachytische Eruptionen in Steinkohle,
die Reichenbach's Ansicht laut widersprechen. Ohne
indessen Gründe aus dem Gebiete verwandter Wissenschaften herzuleiten, wollen wir zur Vergleichung der
Eigenschaften beider Stoffe zurückkehren, und den Weg
des Experiments verfolgen.

In seiner ersten Abhandlung über das Eupion gab Reichenbach an, dass es durch Chlor nicht zersetzt werde. Aus seiner Angabe geht aber hervor, dass er keine näheren Versuche angestellt hat, um die Einwirkung des Chlors auszumitteln. In dem späteren Aufsatze sagt er, dass es scheine, ein Antheil Chlor werde zurückbehalten, dass aber keine Oelzersetzung stattfinde.

Ich liess Chlorgas durch schon gereinigtes Steinöl streichen, bis es damit ganz gesättigt war und ein hineingestecktes Lackmuspapier entfärbte.' Es hatte sich eine bedeutende Menge Salzsäure gebildet, welche durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Kalilauge gänzlich entfernt wurde. Durch ein so behandeltes Steinöl ließ ich von Neuem, und zwar unter Erwärmung, Chlorgas durchstreichen; es schien aber keine weitere Einwirkung auszuüben, denn die Flüssigkeit war gleich mit Chlor übersättigt. Wasser damit geschüttelt, reagirte nicht sauer und das Chlorgas konnte durch Erwärmen leicht entfernt werden. Die so behandelte Flüssigkeit wurde über ätzendem Kalk abdestillirt. Darauf liefs ich ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre mit Kalkerde streichen. endigtem Versuche wurde die Kalkerde mit Wasser übergossen und in reiner verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Durch salpetersaures Silber entstand in dieser Flüssigkeit ein Niederschlag von Chlorsilber, zum sicheren Beweise, dass sie Chlor enthielt. Der Versuch wurde zum zweiten Mal mit einer neuen Portion Steinöl, und mit ganz frisch bereiteten und auf ihre Reinheit geprüften Reagenzien angestellt, um vor jedem Irrthum sicher zu seyn.

Saussure, der auch Chlor durch Naphta geleitet hat 1), sagt ebenfalls, dass sich unter diesen Umständen Salzsäure bilde, dass aber die Naphta sonst keine auffallende Veränderung erleide. Darin hat er auch vollkommen Recht, denn wenn er etwa nicht ganz farblose Naphta zu dem Versuche angewandt hatte, so konnte er allerdings den Gehalt an Chlor nicht bemerken. Angabe ist dessenungeachtet von späteren Schriftstellern sehr missverstanden worden, denn z. B. Serullas fand als er Naphta auf Chlor-Jod-einwirken liess und das Jod nachher durch Kalilauge auszog 2), dass die Naphta einen Gehalt an Chlor zurückhielt. Er glaubte aber, dass es nur unter diesen besonderen Umständen stattfinde, und führt als ausgemacht an 3), dass bei der Einwirkung des Chlors auf Steinöl nur Salzsäure gebildet, aber kein Chlor zurückgehalten werde.

Jetzt war es natürlich, um den Vergleich zwischen Naphta und Eupion durchzuführen, auch dieses der Einwirkung des Chlors auszusetzen. Mein ganzer Vorrath an Eupion überstieg aber nicht 10 Gran. Ich ließ durch diese kleine Menge, welche in einem dünnen Probirglase enthalten war, Chlorgas streichen, bis es damit übersättigt wurde. Die Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, machte dieses stark sauer. Einige Tropfen von dem Waschwasser wurden von darauf gelegtem Kalk begierig absor-

<sup>1)</sup> A. a, O. p. 317.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. T. XXV p. 313.

<sup>3)</sup> A. a. Q. p. 314.

birt, worauf der Kalk beim Auflösen in Salpetersäure sich stark chlorhaltig zeigte.

Nachdem das Eupion zu wiederholten Malen mit Kalilauge und Wasser gewaschen worden war, wurde es wie das Steinöl behandelt, nämlich erst destillirt und dann als Dampf über glühende Kalkerde geleitet. Das Resultat war auch hier wie beim Steinöl: der Kalk war chlorhaltig, so dass das Verhalten beider bis jetzt in chemischer Beziehung ganz gleich ist.

Nur ein Umstand verhinderte mich, noch beide für ganz identisch zu halten. Je größer die Reinheit, zu der ich die Naphta gebracht hatte, desto weniger war es mir möglich, den eigentbümlichen Blumengeruch des Eupions hervorzurufen. Ich entschloß mich, aus dem im Handel vorkommenden Theer, der bekanntlich auß Birkenrinde in bedeutenden Mengen hier gewonnen wird, Eupion nach der von Reichen bach angegebenen Weise darzustellen.

Der Theer wurde für sich destillirt. Es ging zuerst eine saure wäsrige Flüssigkeit über, der sich allmälig ein leichtes schwach gelb gefärbtes Oel binzugesellte. Je mehr die Destillation vorrückte, desto mehr nahm die Menge der wäsrigen Flüssigkeit ab, die des Oeles aber zu. Ich trieb die Destillation des Theeres nie zu Ende, sondern begnügte mich das leichtere Oel abzudestilliren, und brach ab, als eine merkliche Erhöhung der Temperatur für den Fortgang der Destillation nöthig wurde. Auf diese Weise gewann ich eine Quantität von 5 bis 6 Pfund leichten Oels, welches in die Arbeit genommen wurde. Es wurde erst mit concentrirter Kalilauge gewaschen, bis neuere Portionen der Lauge keine Reactionen mehr auszuüben schienen. Durch diese Operation sollte das Oel von Kreosot und Picamar gereinigt werden.

Darauf wurde das Oel mit einer kleinen Quantität Schwefelsäure geschüttelt; sie nahm ihm gleich den unangenehmen brenzlichen Geruch weg, und der angenehme kräftige Geruch des Eupions trat schon unverkennbar an die Stelle. Ich dachte dem Ziele nahe zu seyn und eine Flüssigkeit von einem bedeutenden Eupiongehalt vor mir zu haben; als ich aber das Schütteln mit einer etwas größeren Menge Schwefelsäure wiederholte, so erhitzte sich die Flüssigkeit stark. Der angenehme Geruch des Eupion nahm nach jedesmaligem Wiederholen der Operation ab, so dass er bald ganz verschwand. tionen über Schwefelsäure und Salpetersäure gaben eine leichte farblose Flüssigkeit, die noch mit Schweselsäure geschüttelt wurde, bis diese eine nur kaum merkliche Trübung erlitt. Um den Leser nicht mehr hinzuhalten, ist es hinreichend zu sagen, dass die so erhaltene Flüssigkeit alle Eigenschaften eines hoch gereinigten Steinöles besass. Für sich destillirt fing sie ungefähr bei 100° C. zu kochen an, das Thermometer zeigte aber 140° C. an, als die Flüssigkeit in volles Sieden gerieth. Der Koch-punkt stieg beständig. Ich hatte also in jedem Betracht eine mit der Naphta identische Flüssigkeit erhalten. Es blieb mir nur noch übrig beide der Elementaranalysé zu unterwerfen.

Vor allen Dingen muss ich mich aber rechtsertigen, dass ich eine solche Analyse mit einer Flüssigkeit unternahm, die keinen beständigen Kochpunkt hatte, und also ganz gewiss nur als eine gemengte Flüssigkeit zu betrachten war. Bedenkt man aber, dass diese Art von Analyse gegenwärtig so vereinsacht ist, dass sie, mit aller Sorgsalt ausgeführt, weniger zeitraubend ist als manche andere dem Anscheine nach noch einsachere Probe, so werde ich in den Augen der Sachkenner gewiss gerechtfertigt erscheinen, wenn ich wenigstens Winke über den zu versolgenden Weg erwartete.

Für den der überzeugt ist, das die Naphta ein Product der trocknen Destillation sey, war es natürlich daran zu denken, dass eine Flüssigkeit, welche im Moment ihres Entstehens in unmittelbarer Berührung mit ölbildendem

Gase kommen kann, vielleicht einen gewissen Antheil davon condensiren werde. - Um dieses zu prüfen, füllte ich eine Flasche mit ölbildenden Gase. Das Gas war mit Kalilauge gewaschen worden. Als die Flasche unter gereinigtem Steinöl geöffnet wurde, so entstand eine rasche Absorption des Gases, was meine Vermuthung bestärkte, dass die Naphta ölbildendes Gas beigemengt enthalten könne. - Zur Elementaranalyse nahm ich eine Flüssigkeit, die aus oben erwähnten vielfachen Destillationen herrührte. Sie hatte zwei Monate in einer verschlossenen Flasche mit Salpetersäure unter öfterem Umrühren gestanden. Darauf wurde sie abdestillirt, darnach mit Kalilauge, dann mit Schwefelsäure geschüttelt und zuletzt noch ein Mal bei schwacher Wärme destillirt. Ich sammelte die leichteren Antheile, die zwischen 95° C. und 105° C. übergegangen waren und erhielt in 100 Theilen folgendes Resultat:

,		U,a	919		
		05,2	<b>5,2300</b> .		
Ü		0,724.			
Wasserapparat Die Glasspitze	mit	Glasspitze	•	0,7° 0,4°	
Wasser				0,3	10.
Dieses giebt:		-			
C	:	86,95		ı	,
, Н	Ĭ	14,70	٠.		•
	-	101,65.			

Glaskugel mit Naphta:

Glaskugel Naphta

Glaskugel mit Naphta

Clacknool

I.

II.

0,930 0,533

0.397.

$$\ddot{C}$$
 1,233 = C 0,3400  $\dot{H}$  0,538 =  $H$  0,0597 0,3997.

oder: \

Diess entspricht der Formel CH<sup>2</sup>, nach welcher in 100 Theilen enthalten sind:

Ich muss gestehen, dass mich diess Resultat überraschte. Nach Saussure's Analyse nehmen die meisten Chemiker an, dass das Steinöl nach der Formel C<sup>3</sup> H<sup>5</sup> zusammengesetzt sey. Auch schien diese Zusammensetzung dadurch noch mehr Vertrauen zu verdienen, als sie in späterer Zeit von Dumas ') bestätigt worden war. Er fand:

Bedenkt man aber, dass die nach der Formel C<sup>3</sup> H<sup>5</sup> berechnete Zusammensetzung folgendes Resultat giebt:,

so sieht man, wie wenig Dumas's Analyse dazu dienen könne Saussure's Resultat zu bekräftigen, zumal da es einleuchtend ist, dass er kein mit Sorgfalt gereinigtes Steinöl untersucht hat.

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. T. L p. 239.

Die HH. Sell und Blanchett geben für die Zusammensetzung des leichteren Antheiles im Steinöl:

> C 85,05 H 14,30 99,35.

welches sehr nahe mit der Formel CH2 übereinstimmt.

Zu dieser Analyse nahm ich Steinöl, welches aus Bacu herrührte, an Ort und Stelle über Wasser destillirt worden und hierher unter Kronssiegel gesendet worden war. Ich verdanke es der Gefälligkeit des Generals Tschefkin. Diess Steinöl hatte, zwischen den Fingern gerieben, einen ganz auffallenden Geruch nach Terpenthinöl, obgleich über seine Aechtheit kein Zweisel stattfinden konnte, da es unter Aufsicht eines ausgezeichneten Bergbeamten destillirt worden war. Ich führe diesen Umstand an, da er es wahrscheinlich war, der Hrn. Reichenbach zur Idee verleitete, dass das Steinöl seiner Natur nach ein Terpenthinöl seyn könne. Nur diese vorgefaste Meinung und die Unzulänglichkeit seiner Versuche machen es begreiflich, wie er die Gegenwart der Naphta in den Producten der trocknen Destillation, und namentlich bei Bereitung des Eupions, übersehen konnte.

Ich habe mehr als ein Mal beobachtet, dass wenn man Naphta, sey sie aus Steinöl, oder künstliche, mit Wasser destillirt, sie leicht diesen Terpenthinöl-Geruch annimmt, der übrigens durch Schütteln mit Schweselsäure oder auch bloss durch Erwärmen von sich selbst ganz verschwindet, so wenigstens, dass er auf den ersten Augenblick nicht merklich wird. Es ist mir aber nicht gelungen irgend eine Naphta zu bereiten, welche, zwischen den Händen gerieben, nicht einen Geruch verbreitete, der unwillkührlich an Terpenthinöl erinnert hätte.

Das eben genannte Steinöl war farblos, hatte ein spec. Gewicht von 0,8, kochte bei 110°. Mit Schwefel-

säure geschüttelt, färbte es diese kaum merklich braun; es gaben bei der Analyse 0,463 Naphta:

Ü 1,428H 0,596.

Diess giebt in 100 Theilen:,

C 85,28 H 14,27 99,55.

welches abermals der Formel CH2 sehr nahe entspricht.

Das eben erhaltene Resultat führte mich auf die Vermuthung, dass vielleicht der größte Theil des Steinöls aus denselben Elementen und in demselben Verhältniss bestehe. In dieser Voraussetzung destillirte ich einen Theil rohen Steinöls für sich ab, und unterwarf die zuerst aufgesammelte Flüssigkeit einer Analyse.

IV. Die untersuchte Flüssigkeit betrug 0,429. Erhalten wurden:

C 1,287H 0,524.

Diess giebt als Resultat:

C 83,0 H 13,5 96,5.

Ich wusste durchaus nicht welch einem Umstande ich den großen Verlust zuschreiben sollte. Anfangs glaubte ich, dass in der Wägung der Naphta ein Irrthum begangen worden sey, denn berechnet man die Menge des Kohlenstoffs, so findet man für die angegebene Menge Kohlensäure 0,35586. Die Menge des Wasserstoffs betrug aber 0,05811. Es verhält sich aber:

welches genau der Zusammensetzung des ölbildenden Gases entspricht.

V. Bei Wiederholung der Analyse erhielt ich von 0,477 Naphta:

oder in 100:

Bercchnet man diesen Versuch, wie oben geschehen, so erhält man als Verhältnis zwischen Kohlenstoss und Wasserstoss in 100 Theilen:

Ein VI. Versuch gab von 0,435:

oder in 100:

Der VII. Versuch gab für 0,654 Naphta:

Das ist:

Ich muss bemerken, dass die große Uebereinstimmung, welche ich in dem Verhältnis des Kohlenstoffs und Wasserstoffs fand, mich anfangs ganz irre machte; ich wusste nicht welch einem Umstande ich den beständig sich erneuernden Verlust zuschreiben sollte. Einmal dachte ich, dass ein gewisser Antheil der Verbindung unzerlegt entweiche, und war in dieser Vermuthung dadurch bekräftigt, dass bei allen Analysen, bei welchen sich ein Verlust einstellte, stets eine übelriechende Gasart durch den Kaliapparat unabsorbirt entwich. Es war natürlich zu vermuthen, dass ich vielleicht das Kupferoxyd zu lose in der Verbrennungsröhre gehäuft hatte; ich suchte also meine Röhre auf's Sorgfältigste vorzubereiten, ohne jedoch mein Ziel zu erreichen, denn war das Kupferoxyd zu stark gehäuft, so wurde die Röhre ausgeblasen, und der Versuch konnte nicht beendigt werden; so erhielt ich jedesmal einen Verlust.

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ich bei der Analyse organischer Stoffe mich genau an das von Mitscherlich in seinem Lehrbuche angegebene Verfahren gehalten hatte, da ich mehr als ein Mal Gelegenheit zu bemerken hatte, wie wohl begründet die dort angegebenen Manipulationen und Vorsichtsmaßregeln sind.

Da ich mit dem sich einstellenden Verluste nicht in's Klare kommen konnte, und ein und derselben Arbeit überdrüßig war, so nahm ich jetzt die Bereitung der künstlichen Naphta aus Theer vor, wie ich es früher schon gethan habe, und unterwarf diese Naphta der Analyse. Die erhaltenen Resultate waren:

I. Menge der Naphta 0,4845.

Das giebt:

Aber:

II. Menge der Naphta 0,487.

Diess giebt:

aber:

## III. Menge der Naphta 0,6055.

aber:

IV. Menge der Naphta 0,591.

aber:

Nach dem dritten Versuche glaubte ich bestimmt bemerkt zu haben, dass kleine Oeltropsen im Kali-Apparat
nach dem Versuche auf der Lauge schwammen, und ich
stellte den vierten Versuch an, noch immer von der Hoffnung hingehalten, eine vollkommene Verbrennung zu
Stande zu bringen. Da ich aber auch dies Mal mein
Ziel nicht erreichte, an dem ganzen Verlauf der Analyse
durchaus nichts auszusetzen hatte, so lies ich mich endlich durch die vollkommene Uebereinstimmung dieser vier
Versuche überzeugen, das nicht in meinen Manipulationen der Grund des Verlustes lag, sondern an einem Gehalte eines noch nicht ausgemittelten Bestandtheiles. Ich
glaubte die oben angeführten Versuche vollständig mittheilen zu müssen, da ich in einer späteren Abhandlung
die Ursache des Verlustes nachzuweisen gedenke.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Nun durchblätterte ich mein Tagebuch, und nachdem ich mir alle angestellten Versuche tiberlegte, so konnte es mir nicht entgehen, dass die Analyse der Naphta aus Steinöl, welche die Formel CH2 gegeben hatte, entweder durch sehr häufig wiederholte Destillationen oder durch Destillationen der rohen Naphta über Wasser erhalten worden war. Die Naphta aber, die ich durch einmalige Destillation des Steinöls für sich erhalten hatte, hatte stets, wie oben zu ersehen ist, einen Verlust gegeben. War diess wirklich der Grund, so konnte sich natürlich derselbe Uebelstand bei der Naphta aus Theer einstellen, da sie hauptsächlich durch Schütteln mit Kalilauge und Schwefelsäure, und dann durch ein Paar Destillationen mit Schwefelsäure und Salpetersäure gereinigt worden war. War meine Vermuthung richtig, so musste der Verlust wegfallen, sobald ich diese Naphta über Wasser destillirte. In der That ging bei der Destillation eine leichte farblose Elüssigkeit von deutlichem Terpenthinölgeruch mit dem Wasser über. In der Retorte blieb ein gelbliches Oel über dem Wasser schwimmen. so erhaltene gereinigte Naphta bestätigte vollkommen meine Vermuthung, das Resultat war:

Menge der Naphta 0,527.

$$\begin{array}{ccc} \ddot{C} = 1,65 & C = 0,45623 \\ \dot{H} = 0,668 & H = 0,07422 \\ \hline 0,53045 & 100 \\ \end{array} \begin{cases} C & 86,56 \\ & \text{in} \\ \hline 100,64. \end{cases}$$

Ueberblicken wir was oben von der Naphta gesagt worden ist, so sehen wir, dass dieselbe die auffallendsten Eigenschaften des Euprons theilt; denn sie wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen. Sie ist zwar nicht von so geringem spec. Gewicht wie Reichenbach's Euplon dargestellt worden, doch muss man dabei bedenken, dass auch keine seste Gränze für seinen Kochpunkt gesunden werden konnte. Eine der Eigenschaften, welche Reichenbach so sehr dem Eupion

vindicirt, nämlich Kautschuck theilweise aufzulösen und ganz unverändert aus dieser Auflösung beim Verdampfen zurückzulassen, besitzt auch die von mir gereinigte Naphta. Dieses ist aber nicht neu, sondern schon von Saussure angeführt worden; um so auffallender war es mir, daßs Reichenbach kein besonderes Gewicht darauf legte.

— Man sieht also, daßs auch diese Eigenschaft beiden Flüssigkeiten-gemein ist, und daßs von den übrigen auffallenden Eigenschaften nur der starke Geruch übrig bleibt, den das Eupion nicht mit der Naphta theilt.

Aus obigen Versuchen erhellt also:

- Dass der leichtere Antheil des Steinöls, für den wir das Wort Naphta beibehalten wollen, aus Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnis zusammengesetzt sey als das ölbildende Gas.
- 2) Dass Naphta ein Product der trocknen Destillation sey, ganz im Widerspruch mit Reichenbach's Ansichten, und mit Dumas Meinung tibereinstimmend (Ann. de chim, et de phys. T. L p. 238) 1).
- 3) Dass in dem Eupion von Reichenbach höchst wahrscheinlich Naphta enthalten sey, da er es bei dessen Bereitung durchaus nicht berücksichtigt hatte, weshalb dieser merkwürdige Stoff nothwendig einer gründlichen Revision bedarf.
- Dass die Naphta ein merkwürdiges Beispiel der Polymerie des Kohlenwasserstoffs abgiebt; und
- 5) dass die Naphta eine ganz unbestimmte Menge von gassörmigem Kohlenwasserstoff enthalten kann. Dieser letzte Umstand ist wahrscheinlich der Grund, warum wir bei dem jetzigen Stande unseres Wissens keine Naphta von beständigem Kochpunkt erhalten können. Es liegt einem die Vermuthung nahe, dass der gebundene gassörmige Kohlenwasserstoff wenigstens theilweise eine isomerische Modification erfahren haben könne; man hätte es also

<sup>1)</sup> Dies. Ann. Bd. XXVI S. 517 und Bd. XXVIII S. 484.

mit einer isomerisch polymerischen. Verbindung zu thun.

Man sieht leicht ein, dass diese erste Abhandlung zu einer Menge interessanter Fragen Veranlassung giebt; einige derselben mache ich gegenwärtig zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung.

IX. Untersuchung über die Zusammensetzung der Atmosphäre. Erste Abhandlung. Ueber die Möglichkeit, das Daseyn von Miasmen zu erweisen, und über die Gegenwart einer wasserstoffhaltigen Substanz in der Luft; von Hrn. Boussingault.

(Ann. de chim. T. L/II p. 148.)

Unter den zahlreichen Fragen über die chemische Beschaffenheit der Atmosphäre sind wenige des Interesses würdiger als die: woraus die Ungesundigkeit der Luft entspringe. Der tödtliche Stoff, der meistens dieselbe erzeugt, ist so flüchtig und in so geringer Menge in der Luft verbreitet, dass er sich allen unseren eudiometrischen Hülsmitteln entzieht, und dennoch wirkt er so heftig, dass er immer durch die Verheerungen, welche er um uns her anrichtet, sein Daseyn zu erkennen giebt. Man muss gelebt haben unter jenen kraftlosen Völkern, bei denen das Alter so zu sagen unbekannt ist; man muss an sich selbst die traurigen Folgen der bösen Luft erfahren haben, um sich eine Idee von der Feinheit dieser Substanz zu machen.

Die Ursachen der Ungesundigkeit sind im Allgemeinen so zahlreich und in ihren Wirkungen so mannigfal-

tig, dass es unmöglich seyn würde, sie alle aufzuzählen. Jeder weiss z. B. dass grosse Feuchtigkeit oder Trokkenheit, hestige Kälte oder übermässige Hitze, vor allem aber plötzliche Temperaturveränderungen den nachtheiligsten Einsluss auf den Gesundheitszustand eines Landes ausüben können. In der Provinz Choco z. B., wo es beständig regnet, und wo daher die Luit fast immer mit Wasserdampf gesättigt ist, trifft man schwerlich eine Person, die nicht am Skorbut litte. Und in den Hochebenen der Andes, wo die Luft, glücklicherweise freilich nur selten, einen Grad von Trockenheit erreicht, von dem man sich in Europa keine Vorstellung macht (das Saussure'sche Hygrometer kommt auf 26°), werden dann die Bewohner von bösartigen Augenübeln befallen. Zu Guaillabamba und zu Salinas de Mira, Orten in der Provinz Quito, schreibt man die Wechselfieber, welche daselbst so oft herrschen, alleinig dem großen Unterschied zwischen der Tages - und Nachttemperatur zu. Das Land ist nämlich hoch und trocken, ja sogar dürr; am Tage wird daher der sandige und überalt nackte Boden stark von der Sonne erhitzt, und in der Nacht, unter dem für die Strahlung günstigen Himmel, sinkt die Temperatur der Luft sehr tief herab. Am Tage, wenn die Hitze lästig geworden ist. braucht nur eine Wolke momentan ihren Schatten auf den Erdboden zu werfen, um sogleich eine lebhafte Kälte hervorzurufen.

Außer diesen klimatischen Ursachen, deren Einsluss auf die Ungesundigkeit gewisser Gegenden sich übrigens schwierig abschätzen läst, giebt es noch eine andere, allgemeinere und kräftigere, die sich unter gleichen Umständen beständig entwickelt. Diese insbesondere soll uns in der gegenwärtigen Abhandlung beschäftigen: sie entwickelt sich allemal dort, wo abgestorbene Pflanzentheile den Wirkungen der Wärme und Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Vorzugsweise ist sie den heißen und sumpfigen Ländern oder denen eigen, die von ausgedehnten

Waldungen umgehen sind. Ihre Wirkung äußert sich vor allem dort in furchtbarer Weise, wo süsse und salzige Gewässer zusammentreten, an den Mündungen großer Flüsse oder am Küstenstrich von Buchten, die viele Giessbäche aufnehmen. Diese Ursache wirkt oft mit solcher Stärke. dass man sich nur sehr kurze Zeit an einem derartigen Orte aufzuhalten braucht, um ihre bösartige Wirkung in vollem Maasse zu erfahren. Zwischen den Wendekreisen, wo dergleichen Oertlichkeiten sehr gemein sind, bemerkt man immer, dass die Ungesundigkeit nach der Regenzeit auftritt, dann, wann der Boden auszutrocknen ansängt. In den weiten Steppen von San Martin, östlich von Santa Fe de Bogota, zeigen sich die Fieher in jedem Jahre regelmässig nach der Regenzeit. Der Eingeborne, der gewohnt ist die reine Bergluft einzuathmen, braucht dann nur in die Ebene hinabzusteigen, um fast augenblicklich zu erkranken.

Eine Zeit, wo die Ursache zur Ungesundheit mit äußerster Strenge herrscht, ist die einer großen Urbarmachung. Eine solche ist unter der heißen Zone immer ein Kampf auf Leben und Tod zwischen dem Menschen und der Vegetation. Die Bäume, welche unter der Axt des Psianzers fallen, hauchen bei ihrer Zersetzung die tödtlichen Miasmen aus. Die erste Kolonie, welche einen Wald zu erobern meint, welkt dahin und stirbt. In Nord-Amerika macht der Winter jedes Jahr einen Waffenstillstand zwischen den Streitern: die Fäulniss wird unterbrochen und der Mensch erholt sich wieder. ter den Tropen aber dauert der Kampf unaufhörlich, und oft unterliegt der Mensch. Ich will ein merkwürdiges Beispiel hier anführen. Das schöne Dorf Amaga, in der Provinz Antioquia wurde vor nicht gar langer Zeit in einer waldigen Gegend erbaut. Der Pfarrer, der es gründete, versicherte mir, dass die Bevölkerung in den ersten sechs Jahren nach der Urbarmachung keine Fortschritte machte; die neuen Bewohner wurden fast alle von Wechselfiebern ergriffen. Das Uebel dauerte während der ganzen Zeit, dass die Wurzeln und Stämme der umgehauenen Bäume sich in Dammerde verwandelten; seitdem ist das Dorf immer gesünder geworden, und gegenwärtig ist es eins der wichtigsten in der ganzen Provinz.

Panama, welches zur Zeit, als sich die Spanier dort niederließen, mit Wäldern bedeckt war, wurde damals noch nicht als ein mörderisches Klima bezeichnet; wenigstens haben die Conquistadores nicht die Ungesundigkeit dosselben empfunden, denn wir sehen, daß sie sich nach den gefahrvollen Expeditionen, die mit der Eroberung von Peru verknüpft waren, nach dem Isthmus zurückziehen. Die Ungesundigkeit fing erst mit der Urharmachung an, und länger als ein Jahrhundert bot Panama die entsetzlichste Sterblichkeit dar; bald verringerten sich indeß die Krankheiten rasch, und gegenwärtig ist, wenn men die Sümpfe von Chagres ausnimmt, der Isthmus auf dem Küstenstrich am stillen Meer nicht ungesünder als irgepd ein Ort an der Küste von Choco.

Am hestigsten sind die tödtlichen Wirkungen an den Orten, wordas Meerwasser sich mit süssen und stehenden Gewässern vermischen kann. Schon Vitruv rieth ab, an solchen Orten eine Stadt anzulegen. Die Ungesundigkeit der salzigen Sümpse an der Küste des Mittelmeers giebt davon einen neuen Beweis; und Hr. Gaetano Georgini hat, in einer sehr interessanten Ahhandlung, auf die einleuchtendste. Weise dargethan, das Via Reggio und alle Orte an der Küste des Meers, am Fuss der Apenninen, ihr ungesundes Klima bis zum J. 1741 behielten, wo man mit der Gesundinachung des Landes den Ansang machte, indem man Schleusen erbaute, die das Meerwasser am Eindringen in den inneren Sumpf verhinderten 1). Seitdem hat die armselige und stationäre Population dieser Küste rasch zugenommen. Via

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. T. XXIX p. 225.

Reggio z. B., welches i. J. 1733 nur eine sieche Bevolkerung von 330 Personen zählte, hatte im J. 1823 mehr als 4000 Einwohner. Eben so sind in Amerika vorzugsweise die Orte ungesund, wo sich süfses und salziges Wasser vermischt. Das Innere, oder, wie man gewöhnlicher sagt, der Sack des Golfs von Maracaibo ist gewissermassen unbewohnbar: und man kann fast sicher darauf rechnen, das Fieber zu bekommen, wenn man die Cienegas oder Sümpfe von Santa-Marta durchreist. giebt sogar Orte, die eine erstaunliche Ungesundigkeit Auf der Küste des Littorals von Venezuela nennt man z. B. Caita als dermassen ungesund, dass bloss die Neger das dortige Klima ertragen können. Man erzählt, dass mehre Schwarze, die ihre Schulden nicht bezahlen wollten, nur zu Hause bleiben durften, indem Keiner sie bis dahin zu verfolgen wagt, seitdem ein Gerichtsdiener, der so verwegen war, sein Amt im Dorfe Caita zu verwalten, daselbst in wenigen Stunden an einem heftigen Fieberanfalle starb. Wir finden also eine hervorstechende Ungesundheit in allen Ländern, die neben einer hohen Temperatur einen feuchten Boden besitzen, und wir sehen dieselbe sich noch steigern, wenn große Strecken urbar gemacht werden, und wenn Meerwasser sich mit süßen und stehenden Gewässern vermischt. Unter solchen Umständen muß also die Wärme eine tödtliche Substanz erzeugen; denn die Hitze für sich ist nicht die Ursache der Ungesundheit. Ich könnte hier einen Abrifs von meteorologischen Beobachtungen geben, die vergleichend in den Ebenen des Meta, östlich von der östlichen Cordillere, und im Thale des Magdalenenflusses, westlich von derselben Kette, angestellt worden sind. In beiden Gegenden beobachtet man dieselben Barometerstände, dieselben Thermometerschwankungen und denselben Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre. zige Unterschied besteht darin, dass die Llanos des Meta einen Theil des Jahres überschwemmt sind, und diels reicht hin, hier das Princip der Ungesundigkeit zu erzeugen. Es ist diess Princip, welches man Miasma nennt.

In allen sumpfigen Ländern empfehlen die Einwohner gleiche Vorsichtsmassregeln. In den Pontinischen Sümpsen, wie in den Morasten von Süd-Carolina warut man die Reisenden, sich nicht dem Thau auszusetzen, der unmittelbar nach Sonnenuntergang fällt. Dieselben Ideen habe ich auch in den so ungesunden Thälern von Patia und vom Cauca angetroffen. Ueberali hat man auch beobachtet, dass ein oft sehr geringer Höhenunterschied einen Wohnplatz gegen den tödtlichen Einfluss sichert, der am Boden des Thales wüthet. Die Hacienda del Esmero, wenige Hunderte von Metern über Vera-Cruz liegend, theilt nicht die Ungesundheit der Küste. Das niedliche Dorf Turbaco, welches nur 364 Meter über dem Meeresspiegel liegt, ist frei vom gelben Fieber (vomito prieto), welches so oft den Hafen von Cartagena heimsucht. Aus allen diesen wohl erwiesenen Thatsachen, die ich noch um eine gute Anzahl vermehren könnte, hat man geschlossen, dass Pflanzenstoffe bei ihrer Zersetzung unter der Einwirkung starker Wärme und beständiger Feuchtigkeit, Miasmen erzeugen. Aus denselben Gründen hat man vorausgesetzt, die böse Luft (aria cattiva) sey schwerer als die reine Luft, und die Miasmen schlügen sich zum Theil mit dem Thau nieder, welcher in heißen und feuchten Ländern sehr reichlich nach dem Untergang der Sonne erscheint. Auch hat man sich die Miasmen immer mit der Thaubildung verknüpft gedacht.

Seit sehr langer Zeit weiß man, daß ein Körper, der eine niederere Temperatur als die Atmosphäre besitzt, sich, so wie er mit dieser in Berührung kommt, mit Feuchtigkeit beschlägt. Schon die Academiker del Cimento hatten auf dieses Princip ein Hygrometer errichtet. Es ist aber eigentlich der Italiäner Moscati, der das in der Atmosphäre befindliche Wasser zuerst in der

Absicht verdichtete, um darin das Princip der bösen Luft aufzufinden.

Moscati machte seine Versuche auf den Reisfeldern von Toscana. In einiger Höhe über dem Boden hing er mit Eis gefüllte Kolben auf, und fing das an deren Oberfläche verdichtete Wasser auf. In diesem, anfangs klaren Wasser setzten sich hald Flöckehen ab, welche die Eigenschaften thierischer Substanzen besafsen. Nach einigen Tagen endlich war diess Wasser ganz in Fäulnis, übergegangen.

Im Laufe des Jahres 1812 unternahm Hr. Rigaud de L'Isle in den Sümpfen von Languedoc eine abnliche Reihe von Versuchen. Auf einer großen Glassiache, gebildet von mehren Fensterscheiben, fing er den Thau auf. Das hiedurch erhaltene Wasser zeigte dieselben Erscheinungen, wie das von Moscati aufgefangene. Es faulte, indem es Flocken einer organischen stickstoffhaltigen Substanz absetzte. Ueberdiess gab es mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, der schnell purpurroth wurde. Durch Versuche mit Thieren, denen er von diesom Wasser eingegeben hatte, suchte Hr. Rigaud die tödtliche Wirkung desselben festzustellen, und er sah in den Miasmen die allgemeine Ursache der Viehseuchen. Diese Versuche scheinen mir keinesweges beweisend zu seyn; wenigstens ist es Thatsache, dass man in den ungesündesten Llanos von Amerika die Thiere oft das mit Thau benäßte Kraut ohne den geringsten Schaden fressen sieht. Im J. 1819, als ich das Departement de l'Ain in geognostischer Hinsicht bereiste, bemerkte ich. das Schwefelsäure, die ich neben eine Pfütze gestellt batte, in welcher man Hanf röstete, sehr bald schwarz wurde Entfernt von diesem Orte der Fäulniss schwärzte sich dagegen die Säure nur sehr langsam.. Jeder kennt den stinkenden Geruch der Pfützen, in welchen Hanf geröstet wird; und als ich diess Departement bereiste, herrschten Fieber fast in allen Dorfschaften. Mehr als wahrscheinlich ist die schwarze Farbe, welche die Säure annahm, veranlasst durch die Verkohlung einer in der Luft schwebenden organischen Substanz. Ich machte über diesen Gegenstand ziemlich viele Beobachtungen, die ich aber unglücklicherweise verlegt habe.

Als ich Europa verliefs, um das mittägliche Amerika za besuchen, theilte ich Hrn. v. Humboldt meine in den Hanfbereitereien des Ain-Departements gefundenen Resultate mit, und derselbe bestärkte mich in dem Vorsatz, neue Verauche über denselben Gagenstand in den ungesunden Klimaten ienes Erdtheils anzustellen. Sodeich nach meiner Ankunft in Amerika hemühte ich mich. gemeinschaftlich mit Hrn. Rivero, diese Untersuchungenanzufangen; unglücklicherweise waren aber die Umstände nur zu günstig. Wir befanden uns damals zu Maracay, am Ufer des Taricagua-Sees. Es war in der trocknen Jahreszeit, das Wasser des Sees hatte sich zurückgezogen, und der erst unlängst überschwemmte Boden war in einem stinkenden Schlamm verwandelt, der das tödtliche Princip in die Luft verbreitete. Das Fieber herrschte in allen. Wohnungen. Westlich von Valencia, in den Militairlinien von Puerto-Cabello, hausete gleichfalls eine sehr energische Ungesundheitsursache, welche die Reihen des damals gerade diesen Ort belagernden Heeres der Republikaner täglich lichtete. Sehr reine Schwefelsäure. mit der wir versehen waren, sahen wir zu Maraçay innerhalb 12 Stunden an der Luft eine ungemein dunkelschwarze Farbe annehmen. Dasselbe war zu Valencia der Fall; allein bald sah ich ein, dass in derlei Versuchen gar kein Zutrauen zu setzen sey, indem die zahlreichen Insecten, mit denen die Luft unter den Tropen erfüllt ist, mehr als vielleicht sonst irgend, Etwas, zur Schwärzung der Schweselsäure beitrugen. Von nun an gab ich diess Versahren ganz auf.

Erst im J. 1829 unternahm ich neue Versuche über die Miasmen. Ich befand mich damals zu Cartago. Das

Caucathal, an dessen nördlichem Ende diese Stadt gelegen ist, schließt einen bedeutenden Strom ein, den Cauca, welcher auf einer Strecke von mehr als 60 Lieues eine absolute Höhe von 800 bis 900 Metern besitzt. Auf diesem ganzen Wege hat er nur einen langsamen Lauf, er überschwemmt seine Ufer, vorzüglich in der Umgegend von Cali und Buga, und bildet Lagunen, welche das Land ungesund machen. Cartago hat keine so ungünstige Lage als Cali und Buga; wenn aber der Wind aus Süden weht, geräth diese Stadt unter den Einfluß der Luft, die über alle Sümpfe des Thals hinweggestrichen ist; und alsdann sind Krankheiten in Cartago sehr häufig. Dieß waren die Umstände, unter denen ich meine Versuche begann.

Kurz nach Sonnenuntergang setzte ich zwei Uhrgläser auf einen Tisch, der mitten auf einer sumpfigen Wiese stand. In eins der Gläser goss ich warmes destillirtes Wasser, um es zu benässen und ihm zugleich eine höhere Temperatur als die der Atmosphäre zu geben. kalt gelassene Glas, durch die Wirkung der nächtlichen Strahlung noch mehr erkaltet, beschlug sich bald sehr reichlich mit Thau. Als ich in jedes Glas einen Tropfen destillirter Schwefelsäure schüttete und die Flüssigkeit über der Weingeistlampe zur Trockne abdampste, sah ich im mer in dem Glase, in welches der Thau sich abgesetzt hatte, eine Spur von kohliger Substanz zurückbleiben, während das unbethaute Glas nach der Verdampfung der Säure vollkommen rein blieb. Diess Versahren hatte den Vortheil, dass es nur sehr kurze Zeit erforderte, und dass, wenn ein Mosquito in eins der Gläser gefalten war. er vor dem Zusatz der Säure leicht herausgenommen werden konnte. Ich experimentirte vergleichend mit zwei Gefäsen von verschiedener Temperatur, um einem, den Moscati'schen Versuchen gemachten Einwurfe zu begegnen, dem nämlich, als habe sich der in der Luft herumschwimmende Staub an die feuchte Oberfläche seiner

Glaskugel ansetzen können. Bei meinen Versuchen hätte sich natürlich der organische Staub, wenn wirklich von ihm vorhanden war, auch auf die Oberstäche des warmen destillirten Wassers absetzen, und also die Schwefelsäure auch dort eine Spur von Kohle erzeugen müssen. Allein diess war nicht der Fall. Ich setzte meine Versuche mehre Abende fort. Allein bald spürte ich an mir selbst die Wirkung der Miasmen, deren Gegenwart ich zu erweisen beabsichtigte; ich wurde von einem Fieber befallen, das mich zwang meine Untersuchungen abzubrechen.

In Vega de Zupia nahm ich meine Versuche wieder auf. Diess Dorf liegt am Ende eines engen Thales, das von einem sich darin hinschlängelnden Bach häufig überschwemmt wird; es ist heis und feucht, und damals waren Fieber sehr verbreitet darin.

Die Resultate Moscati's und Rigaud's, so wie meine eigenen zu Cartago beweisen einleuchtend, dass sich, an sumpfigen Orten, mit dem Thau noch eine organische Substanz niederschlägt; allein von deren Menge geben alle diese Versuche keine Idee.

Voraussetzend, das das Miasma, wie jede organische Substanz, Wasserstoff unter seinen Bestandtheilen enthalte, kam ich auf die Idee, das sich die Gegenwart des Miasma, ja bis zu einem gewissen Punkt die Menge desselben in der Luft, werde bestimmen lassen, wenn man das Gewicht des darin enthaltenen Wasserstoffs ermitteln könnte. Zu dem Ende ließ ich ein gegebenes Gewicht von wohlgetrockneter böser Luft durch eine rothglühende Glasröhre streichen; in dieser Temperatur musste das Miasma verbrennen und sein Wasserstoff Wasser bilden, das in einer Röhre mit Chlorcalcium aufgefangen werden konnte. Durch das Gewicht des Chlorcalciums vor und nach der Operation musste sich die Menge des gebildeten Wassers und damit auch die des Wasserstoffs ergeben. Allein dieser so leicht anzugebende Versuch bietet

in der Ausführung große Schwierigkeiten dar. Man muß vollkommen gewiß seyn, daß man mit trockner Luft arbeite; sonst läuft man Gefahr, das für Wasser von der Verbrennung des Miasmas zu halten, was nichts als hygrometrisches Wasser ist. Ich werde sogleich, bei Beschreibung des angewandten Apparats, die minutiösen Vorsichtsmaßregeln angeben, die man befolgen muß, wenn man sich vor allen Fehlern sichern will.

Im Laufe des Juli 1830 unternahm ich mehre Versuche. Ein Volum trockner Luft, dessen Gewicht zwischen 305 und 310 Grammen schwankte <sup>1</sup>), gab mehrmals bis 0,050 Grm. Wasser, entsprechend 0,005 Wasserstoff. Da die Hitze anhielt, so trocknete der Boden mit jedem Tage mehr aus, und zugleich verminderte sich auch stetig die Wassermenge, die aus einem gleich großen Luftvolume erhalten wurde. Ende Julis bekam ich nur 0,012 Grm. Wasser, entsprechend 0,0013 Wasserstoff.

Bei diesen Versuchen ließ ich die böse Luft, ehe sie in das glühende Rohr trat, nur durch eine lange mit Chlor-calcium-Stückchen gefüllte Röhre streichen; wenn ich sie aber vorher durch Schwefelsäure gehen ließ, bekam ich keine merkliche Spur von Wasser, indem die organische Substanz in der Säure blieb. In einigen Fällen glaubte ich in der Chlorcalcium-Röhre, welche zur Auffangung des gebildeten Wassers gedient hatte, eine sehr geringe Gewichtszunahme wahrzunehmen; allein zuweilen nahm auch dieselbe Röhre, wenn sie nicht frisch geschmolzenes Chlorcalcium enthielt, offenbar an Gewicht ab.

Diese Resultate machen es ungemein wahrscheinlich, dass die Miasmen, die sich in sumpfigen Ländern erzeugen, aus einer slockigen Substanz bestehen. Und man begreist darnach sogar die Wirksamkeit gewisser Vor-

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Um die Luftvolume, mit denen ich experimentirte, in Gewicht zu verwandeln, nahm ich an, ein Liter trockner Luft von 0° C. wiege 15<sup>rm</sup>-299.

sichtsmaßregeln, die man zum Schutz gegen sie empfohlen hat, z. B. daß man nur sein Gesicht mit einem Schleier zu bedecken brauche. Wirklich habe ich manchmal gesehen, daß Personen, welche die Sümpfe von Cauca durchwandern mußten, ihr Gesicht ganz in ein Tuch gehüllt hatten, so daß sie nur durch dasselbe athmen konnten.

Meine Resultate in Vega de Zupia sind nicht zahlreich genug, um daraus eine Folgerung von einiger Wichtigkeit ziehen zu können. Dazu hätten diese Versuche mehre Monate lang fortgesetzt werden müssen. Was ich indess in Amerika nicht habe aussühren können, hosse ich in Europa zu vollenden; selbst in Frankreich sehlt es nicht an ungesunden Orten, wo es leicht seyn wird, diese Untersuchungen fortzusetzen. Mittlerweile glaube ich das von mir angewandte Versahren beschreiben zu müssen, weil es mir vollkommen zweckmäßig scheint, allemal, wenn es sich darum handelt, in der Atmosphäre einen in so zu sagen unendlich kleiner Menge vorhandenen organischen Stoff nachzuweisen.

Untersuchungen über eine in der Luft befindliche wasserstoffhaltige Substanz.

Wie man gesehen, erhielt man bei Erhitzung einer bösen Luft, die zuvor mit Schweselsäure gewaschen und getrocknet worden ist, kein Wasser, oder wenigstens eine zweiselhaste Menge. Es war wichtig diesen Punkt aufzuhellen, da er sich der Frage anschliefst, ob Wasserstoff in der atmosphärischen Luft vorhanden sey.

Früher nahm man Wasserstoff in der Atmosphäre an, und man versetzte ihn, wegen seiner Leichtigkeit, in die höheren Regionen. Von seiner Verbrennung leitete man die feurigen Meteore ab, und man ging sogar so weit, in ihm die Ursache des Donners und des Regens zu erblicken. Diese gewagten Hypothesen waren nur so lange haltbar als man nicht wußte, daß der Dichtigkeitsunterschied kein Hinderniss für die innere Vermischung zweier Gase ist. Nachdem Hr. Gay-Lussac die von ihm in einer erstaunlichen Höhe aufgefangene Luft analysirt, und dadurch bewiesen hatte, daß dieselbe nahe gleiche Zusammensetzung besitzt, wie die, welche wir an der Erdobersläche einathmen, mußte man annehmen, daß, wenn überhaupt Wasserstoff in der Atmosphäre enthalten sey, er doch nur in einer, für die Analyse verschwindenden Menge vorkommen könne.

Neuerlich ist Hr. Theodor de Saussure bei seinen wichtigen Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre auf die Vermuthung geführt, es sey ein brennbares Gas in der Luft vorhanden 1). ein Gemenge von reinem Wasserstolfgas mit atmosphärischer, von Kohlensäure befreiter Luft verpuffte, erhielt er immer nach der Verbrennung Kohlensäure. Die Versuche dieses berühmten Chemikers lassen indess die Natur des brennbaren Gases, welches die Kohlensäure erzeugte, unentschieden: allein offenbar musste es Kohlenwasserstoffgas oder Kohlenoxyd gewesen seyn. Hr. de Saussure neigt zur Annahme von Kohlenoxydgas, und meint diess Gas entspringe aus der Zersetzung eines Theiss der atmosphärischen Kohlensäure durch elektrische Funken, einer Zersetzung, welche, nach ihm, Sauerstoff und Kohlenoxyd geben würde. Dadurch erklärt er zugleich die Verringerung, welche er immer, wenn die Luft stark elektrisch war, in der Menge ihres Kohlensäuregehalts wahrgenommen hat.

Die Versuche, welche ich kürzlich unternahm, um zu entscheiden, ob die Luft Wasserstoff enthalte, wurden im März und Mai in Paris angestellt. Der dabei angewandte Apparat ist im Wesentlichen dem ähnlich, mit welchen ich früher in Amerika experimentirte. Nur habe ich

1); Annał. Bd. XIX S. 431.

P.

ich ihn dadurch unendlich empfindlicher gemacht, dass ich zur Absorption des bei Verbrennung der wasserstoffhaltigen Substanz gebildeten Wassers, statt des Chlorcalciums, Asbest, getränkt mit concentrirter Schwefelsäure, anwandte. Um den nachfolgenden Resultaten einiges Vertrauen zu erwecken, werde ich diesen Apparat im Detail beschreiben. (Siehe Fig. 17 Taf. II des Bandes XXXV.)

Es ist a eine mit dem Gasometer verbundene Röhre, — b eine Flasche, in die man Schwefelsäure gießen kann, — c eine 8 bis 10 Fuß lange Röhre, gefüllt mit Chlorcalcium in Stückchen, — d, e und g Röhren, welche alle drei Asbest, getränkt mit concentrirter Schwefelsäure, enthalten, — f eine mit Kupferspänen gefüllte und mit Blech umwickelte Röhre von grünem Glase, — h ein Gefäß mit Quecksilber, und i, i, i Kautschuckröhren.

Die Luft geht vom Gasometer in die Schweselsäure der Flasche b, und darauf durch das Rohr c, wo sie getrocknet wird. Die Röhre d dient zur Fortschaffung der letzten Portionen Feuchtigkeit, die der austrocknenden Wirkung des Chlorcalciums entgangen seyn könnten. Beim Durchgang durch die Röhre f, worin frisch ausgeglühte Kupserdrehspäne rothglühend erhalten werden, erlangt die Luft eine zur Verbrennung ihres etwaigen Wasserstoffs hinlängliche Temperatur; es bildet sich Wasser, und dieses Wasser verdichtet sich in der Röhre g. Durch das Gewicht dieser Röhre wird der in der Luft enthaltene Wasserstoff bestimmt.

Da es das in der Röhre g aufgefangene Wasser ist, aus welchem das Daseyn einer wasserstoffhaltigen Substanz in der Luft gefolgert, und der Wasserstoffgehalt bestimmt wird, so muß begreiflich vor allem zunächst bewiesen werden, daß dieses Wasser alleinig von der Verbrennung der wasserstoffhaltigen Substanz in der glühenden Röhre herrührt.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

Digitized by Google

Der erste Einwurf, den man machen kann, ist der, dass das in der Röhre g abgesetzte Wasser von einer geringen Menge Feuchtigkeit herrühre, die der austrocknenden Wirkung der Röhren c und d entging. Um auf diese Einwürfe zu antworten, brachte ich zwisches der Röhre d und der auf dem Ofen ruhenden Röhre f die Röhre e an; sie enthielt Asbest, getränkt mit Schweselsaure, hatte gleiche Dimensionen wie die Röhre g, und wurde, wie diese, vor und nach der Operation gewogen. Wenn nun die hinter der Verbrennungsröhre befindliche Röhre g beständig an Gewicht zunimmt, während vor der Verbrennungsröhre die Röhre e ihr Gewicht nicht merklich vermehrt, so scheint mir klar, dass das in g aufgefangene Wasser beim Durchgange der Luft durch das Rohr f muss gebildet worden seyn. Und diess ist wirklich der Fall. Bei mehren Versuchen nahm zwar e um ein Kleines an Gewicht zu, allein die Zunahme der · Röhre g war immer unvergleichlich größer, nun, warum ich den Röhren g und e eine gleiche Länge gegeben habe; hätte nämlich die Röhre g der Luft eine größere Obersläche dargehoten als die Röhre e, so würde man nämlich, genau genommen, haben behaupten können, dass der stete Gewichtsüberschuss der Röhre g von deren Ueberschuss an Obersläche herrühre, allemal wenigstens dann, wann die Röhre e an Gewicht zugenommen hatte: denn in diesem Falle hätte offenbar die Lust beim Durchgange durch die Röhren c und d nicht allen Wasserdampf abgegeben, und nichts bewiese, dass sie selbst beim Austritt aus der Röhre e ganz wasserfrei gewesen. Vorausgesetzt, dass sie dann noch Wasser enthielte, hätte sie dasselbe in der Röhre g absetzen müssen, desto vollständiger, als sie in dieser Röhre eine größere austrocknende Fläche vorgefunden. Im Fall die Luft noch Wasserdampf enthalten hätte, müste, bei Gleichheit der Obersläche, die Röhre g höchstens eine gleiche Gewichtszunahme wie die bei der Röhre e beobachtete zeigen;

allein in allen Fällen war die Zunahme von g weit beträchtlicher als die von e, oder sie war zuweilen Null. Es ist also klar, dass zu der Lust, auf ihrem Wege von e nach g, Wasser hinzutrat, welches dann in der Röhre g aufgesangen wurde.

Man könnte auch meinen, das in g aufgefangene Wasser rühre von Feuchtigkeit her, welche der inneren Obersläche der Glasröhre f, oder den Kupferspänen in derselben Röhre angehangen habe. Um diesen Zweisel zu beseitigen, braucht nur der bei den Versuchen eingeschlagene Gang angegeben zu werden. Zuvörderst wurde die Röhre f zum Glühen gebracht, dann an die Röhre e besestigt, und nun erst, nachdem zur Austrocknung der inneren Feuchtigkeit 15 bis 20 Liter durchgeleitet waren, die Röhre g mit ihr vereinigt.

Bei mehren Versuchen (und jeder Versuch dauerte 15 bis 18 Stunden) wurde die Röhre g zu verschiedenen Zeiten im Laufe der Operation gewogen; und dadurch gefunden, dass die Menge des gebildeten Wassers beinahe immer der durch den Apparat getriebenen Lustmenge proportional war. Klar ist, dass das Wasser, wenn es von zufälliger Feuchtigkeit herrührte, nicht im Verhältnis zu dem angewandten Lustvolum stehen könnte, sondern bald aufgehört hätte sich zu bilden; auch würden die letzten Wägungen der Röhre, g keine Gewichtszunahme haben anzeigen können. Man kann also annehmen, dass die von Feuchtigkeit besreite Lust beim Rothglühen eine kleine Menge Wasser giebt, und man muss daraus schließen, dass in dieser Lust Wasserstoff vorhanden ist.

Die folgende Tafel enthält die Resultate aller der auf angegebene Weise gemachten Versuche 1).

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Hr. B. theilt diese Versuche in Extenso mit; wir haben geglaubt uns auf ihre Resultate beschränken zu dürfen. Als Beispiel von dem Beobachtungsverfahren stehe hier indess einer der Versuche im Detail.

1834.	Wasserstoff, enthalten in 1 Theile Luft			
1004.	dem Gewichte nach dem Volume nach			
April 2. und 3.	0,000008	0,00013		
4 5.	0,000007	0,00012		
8 9.	0,000006	0,00010		
11.	0,000003	0,00005		
23.	- 0,000002	0,00004		
24.	<b>`0,000004</b>	0,00007		
25.	0,000007	0,00011		
26.	0,000002	0,00003		
28.	0,000005	0,00008		
Mai 29.	1 0.000004	0,00006		
31.	0,000003	0,00005		

Aus dieser Tafel erhellt, dass bis zum 9. April einschließlich mehr als 0,0001 Wasserstoff in der Lust gefunden wurde, vom 11. April ab aber im Allgemeinen weniger als diese Größe. Von einem Versuch zum andern schwankte indes die Menge des Gases, und da fragt es sich, ob diese, zuweilen beträchtlichen, Schwankungen in der Wirklichkeit begründet waren oder von den Unvollkommmenheiten des Versahrens herrührten. Wenn der Luststrom zu rasch durch den Apparat getrieben wird, kann eine Portion des Wassers, das durch Verbrennung der wasserstoffhaltigen Substanz erzeugt wurde, sich der trocknenden Wirkung der Röhre entziehen; es kann aber auch der Wasserstoffgehalt der Lust, besonders der Lust

25. April. Es wurden 539 Grm. trockner Luft durch das glühende Rohr f geleitet.

Es wog,	Röhre e vor   Röh der glühenden	re g hinter Röbre.
vor dem Versuch	84,433	28,688
nach dem Versuch	34,434	<b>28,720</b> .

Gesammeltes VVasser in e = 0,001, in g = 0,022, = 0,0034 VVasserstoffgas.

Am Mittag. Barometer 761<sup>mm</sup>,4; dessen Temperatur 16°,9; Hygrometer 65°; Lufttemperatur 8°,2. VVind NO.; sehr wolkig. einer großen Stadt, wirklich von einem Tag zum andern sich verändern.

[So weit geht der experimentelle Theil der Abhandlung des Hrn. Boussingault. Es folgen nun noch einige allgemeine (mit dem eigentlichen Gegenstand der Untersuchung zum Theil nur entfernt in Beziehung stehenden) 1) Betrachtungen, von denen es genügen wird, wenn wir das Wesentliche daraus mittheilen. P.

Die obigen Resultate, bemerkt Hr. Boussingault, erweisen das Daseyn einer wasserstoffhaltigen Substanz in der Atmosphäre; allein sie lehren nicht, ob diese Substanz reiner Wasserstoff sey, oder aus Schwefelwasserstoff oder Kohlenwasserstoff bestehe. Möglich sey es, dass die genannten Gase alle drei in sehr kleiner Menge in der Lust vorkommen, aber größere Wahrscheinlich-

1) Dahin gehört namentlich eine Betrachtung über den Kohlensauregehalt der Atmosphäre. Ihr Inhalt ist kurz folgender. Sind die lebenden VVesen die einzige Quelle dieses Kohlensäuregehalts, so hat, so lange die Gesammtmasse derselben die nämliche geblieben ist, die Menge der Kohlensäure in der Lust auch keine seculären Veränderungen, sondern blofs periodische Schwankungen erleiden können. Nur zur Zeit jener großen Katastrophen, die einen Theil der Vogetation verschütteten, und zur Bildung der ungeheuren Lager von Anthracit, Stein- und Braunkohle Anlass gaben, musste der Kohlensäuregehalt eine bleibende Verringerung erfahren. Ohne jene Ereignisse würde die Atmosphäre heutigen Tages reicher an Kohlensäure seyn als sie et wirklich ist. Allein darans darf nicht geschlossen werden, dass ihr Kohlensäuregehalt ehedem größer war als jetzt, denn es giebt eine andere Quelle dieses Kohlensäuregehalts, die denselben fortwährend zu vergrößern sucht; und diess sind die Exhalationen der Vulcane. Bei dieser Gelegenheit beruft sieh Hr. B. auf seine frühere Untersuchung der vulcanischen Gase (Ann. Bd. XXXI S. 148), so wie auf die große Zahl, der noch thätigen Vulcane, binsichtlich dessen wir auf den lehrreichen Aufsatz des Hrn. von Buch (Ann. Bd. X S.; 169; u. ff.) glauben verweisen zu müssen.

keit habe das Daseyn des letzteren, des Kohlenwasserstoffgases nämlich für sich. Dafür sprächen einerseits die Erfahrungen Th. v. Saussure's, welcher ein brennbares kohlenstoffhaltiges Gas in der Luft gefunden, und andererseits die obigen Versuche, durch welche Wasserstoff in derselben nachgewiesen worden. Diess Kohlenwasserstoffgas leitet Hr. B. von zwei Ursachen ab, einmal von der Zersetzung von Pflanzentheilen, in Folge welcher es namentlich die Sümpse aushauchen, und dann von unterirdischen Exhalationen, deren häusiges Vorkommen er hiebei durch Ansührung mehrer Beispiele in Erinnerung bringt (den Burning-spring, eine Meile vom Niagarafall beobachtete Hr. B. selbst, und sand sein Gas bestehend aus Kohlenwasserstoff (carbure tri-hydrique) gemengt mit etwas Kohlensäure) 1).

Indess, fährt Hr. B. fort, kann die Menge des Wasserstoffs in der Atmosphäre immer nur sehr gering seyn, denn über eine gewisse Gränze hinaus würde es sogleich von der Elektricket gänzlich verbrennt, oder wenigstens bedeutend vermindert werden. In Europa, wo die Gewitter nur selten sind, begreift man schwer, wie die elektrischen Entladungen in der Atmosphäre hinreichend seven, die etwa in ihr vorhandenen wasserstoffhaltigen Substanzen zu verbrennen; man macht sich daselbst eine falsche Vorstellung von der Wichtigkeit der Wolken-Elektricität als Reinigungsmittel der Luft. Für die Aequinoctialzone aber lässt sich beweisen, dass in derselben das ganze Jahr hindurch, Tag auf, Tag ab, und vielleicht in jedem Augenblick eine ununterbrochene Reihe elektrischer Entladungen die Atmosphäre durchzuckt. Ein Beobachter unter dem Aequator, mit hinreichend feinem Gehör versehen, würde unaufhörlich das Rollen des Donners vernehmen. Denn es ist eine von Hrn. v. Humboldt und allen Reisenden wohl erwiesene Thatsache, dass die Zeit

In Betreff anderweitiger Quellen von Kohlenwasserstoffges siehe Ann. Bd. VII S. 131, Bd. XVIII S. 602, Bd. XIX S. 237, Bd. XXIII S. 237.

der Gewitter für jeden Ort zwischen den Tropen mit der Epoche anfängt, wo die Sonne das Zenith erreicht. Solcher Orte giebt es aber für jeden Stand der Sonne in der Ecliptik immer eine große Anzahl, und daher muß man sich die Atmosphäre unter dem Aequator als fortwährend durchkreuzt vom elektrischen Feuer vorstellen 1). Man kann übrigens durch Beobachtungen erweisen, dass die Sache sich so verhält. Auf den hohen Ebenen der Cordilleren erblickt man in heiteren Nächten immer in der Ferne, und zwar in Westen, eine unausgesetzte Reihe von Blitzen, und diefs sind die Gewitter, die sich über den Punkten entladen, die eine westlichere Linge haben. - Aus der Verbrennung des Kohlenwasserstoffgases entstehen Wasser und Kohlensäure, und so seht man, dass die Quellen brennbarer Gase, wie die Vulcane, fortwährend zur Vermehrung des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre beitragen.

Zum Schluss stellt Hr. B. nochmals die Hauptresultate seiner Untersuchungen zusammen. Es sind die folgenden drei: 1) die Miasmen entstehen unter Mitwirkung von Wärme und Feuchtigkeit aus der Zersetzung von Pflanzenstoffen; 2) die Miasmen scheinen in der Lust zu schweben, und es ist möglich ihre Gegenwart nachzuweisen, dadurch, dass man einen ihrer Bestandtheile nach den Methoden der organischen Analysen bestimmt; 3) in der Atmosphäre ist ein wasserstoffhaltiges Princip, wahrscheinlich Kohlenwasserstoff, vorhanden. Den Einwurf, dass dies letzte Resultat vielleicht blos für die Lust einer

<sup>1)</sup> Beiläufig gesagt, setzt Hr. B. hinzu, sind es diese unausgesetzten elektrischen Entladungen, inmitten einer mit Feuchtigkeit beladenen Atmosphäre, von denen man größtentheils die Salpetersäure herleiten muß, welche, an Basen gebunden, an der Oberstäche der Erde getrossen wird. Hr. Liebig hat Salpetersäure im Gewitterregen nachgewiesen, und ich habe in der Umgegend von Rio-Bamba vorzugsweise Salpeter an den Orten gefunden, wo Gewitter häufig waren.

großen Stadt, wie Paris, gelte, hofft Hr. B. durch ene Wiederholung seiner Versuche auf den Alpen oder Pyrenäen künftig widerlegen zu können.

X. Untersuchung über die Zusammensetzung der Atmosphäre. Zweite Abhandlung; von Hm. Boussing ault.

(L'Institut, No. 121 p. 283.)

In der früheren Abhandlung hat Hr. B. nachgewiesen, dass die Lust in der Nähe von Paris, dem Volume nach, ungefähr 0.0001 Wasserstoff enthält, und dass sie in dea sumpfigen Ländern Amerikas noch viel reicher daran ist Die zweite Abhandlung (von der das Nachfolgende indess nur einen Abriss darstellt) enthält die Resultate der Versuche, welche Hr. B. über denselben Gegenstand in Lyon angestellt hat, und welche die früheren bestätigen Der dabei angewandte Apparat weicht von dem in Paris gebrauchten in einigen Punkten ab, die näher bezeichne zu werden verdienen. Statt des geglühten Kupfers, welches er früher in die Verbrennungsröhre brachte, um deren Schmelzung in der Hitze zu verhindern, nimmt er enen spiralförmig aufgerollten Platindraht. bei diesen Versuchen, wie bei denen in Vega de Zipia und Paris angestellten, die Vorsicht angewandt, de Luft mittelst Hindurchleitung durch Schweselsäure zu waschen, damit man den gefundenen Wasserstoff nicht den in der Luft schwebenden organischen Theilchen zuschreiben könne, oder den Ammoniakdämpfen, die zufällig in der Stadtluft vorkommen, die er aber niemals an unbewohnten Orten aufzufinden vermochte.

I. Bei dem ersten Versuche (am 2. Aug.) enthielt die Luft, dem Volume nach, 0,00018 Wasserstoff, bei

dem zweiten (3. Aug.) 0,0003. Wie bei den Versuchen in Paris schwankte also die Menge des Wasserstoffs von einem Tag zum andern. Das Daseyn einer wasserstoffbaltigen Substanz in der Atmosphäre ist aber gewiß. Wir erinnern hiebei daran, daß Hr. Matteucci eine gleiche Substanz in der Luft von Italien gefunden hat, allein in weit größerem Verhältniß als sie zu Paris nachgewiesen wurde.

Die in der ersten Abhandlung aufgeführten Versuche ließen Hrn. B. noch die Frage zu beantworten übrig, ob der Wasserstoff frei oder gebunden vorkomme. Die neuen Versuche scheinen es außer allem Zweifel zu setzen, daß die Luft Kohlenwasserstoff enthält; sie bestätigen mithin die Untersuchungen von Saussure. Der von diesem angewandte Apparat könnte mithin gebraucht werden, um den Kohlenstoff, der sich in einem andern Zustande als Kohlensäure in der Atmosphäre befindet, quantitativ zu bestimmen, und folglich auch, um die Schwankungen in der Menge dieses Kohlenwasserstoffs festzusetzen.

Leitet man vollkommen von Kohlensäure befreite Luft durch ein rothglühendes Rohr, so wird Barytwasser, welches sich hinter diesem Rohre befindet, in sehr merklicher Weise getrübt. Arbeitet man also mit einer hinreichenden Menge von Luft, so ist es möglich den kohlensauren Baryt zu sammeln und so das Gewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen, der beim Durchgange der Luft durch die glühende Röhre verbrannt wurde. Folgendes sind die Resultate eines Versuchs, der am 5. Aug. angestellt wurde, und zwar, wie die übrigen, im Hofe des Universitätsgebäudes zu Lyon.

205 Liter Luft, bei einer mittleren Temperatur von 22° C. und einem corrigirten Barometerstand von 0,733 Meter, 237,5 Grm. wiegend, wurden durch die Röhre geleitet. Das Wetter war schön, die Luft ruhig. Das Barytwasser oor der Verbrennungsröhre blieb vollkommen

klar, das hinter dieser Röhre wurde aber stark getrübt. Der kohlensaure Baryt, in schwefelsauren verwandelt, wog 0,685 Grm., entsprechend 0,130 Grm. Kohlensäure, und mithin 0,031 Grm. Kohle. Die Luft in Lyon enthielt also 0,00012 ihres Gewichts an Kohle. Wenn diese Kohle als Kohlenwasserstoff vorhanden war, würde folglich die Luft, dem Volume nach, 0,0022 vom letzteren Gase enthalten. Es wird mithin für meteorologisch-chemische Untersuchungen interessant, den Forschungen nach Wasserstoff auch die nach Kohlenstoff noch hinzuzufügen.

III. Im letzten Theile seiner Abhandlung discutirt Hr. Boussingault die verschiedenen bisher angewandten Verfahren zur Bestimmung der in der Luft enthaltenen Kohlensäure!), und er giebt eine Abbildung des zu diesem Behufe von ihm in Lyon angewandten Apparats. Seinen Beobachtungen gemäß enthält die Luft dieser Stadt 0,00046 ihres Volums an Kohlensäure, also genau eben so viel, wie, nach Saussure, die Luft in Genf.

XI. Chemische Eigenschaften und physische Natur des auf nassem VVege reducirten Platins; von J. VV. Döbereiner<sup>2</sup>).

Das auf nassem Wege reducirte Platin, welches ich wegen seiner schwarzen Farbe Platinmohr nenne, zeich-

- Wir wollen hoffen, dass dem Versasser auch der Apparat von Brunner (Ann. Bd. XXIV S.568) bekannt geworden sey, da diess unstreitig einer der zweckmässigsten ist.
- Auf VVunsch des Hrn. Verfassers entnommen, wie der folgende Aufsatz, aus den Annalen der Pharm. Bd. XIV S. 10 und 15. Beide Aufsätze sollten der in No. 10 vom Hrn. Verfasser mitgetheilten Notiz über das Platin, S. 308, hinzugefügt werden; allein

net sich bekanntlich durch die Eigenschaft aus, den mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung stebenden Alkohol in Essigsäure zu verwandeln.

Ich hielt diese Eigenschaften lange für das Resultat einer besonderen dynamischen Thätigkeit des Platins, d. h. für das Resultat einer durch blossen Contact hervorgerusenen Wirkung; aber fortgesetzte Versuche über das Verhalten dieses Präparats gegen andere oxydable Substanzen haben diese meine Ansicht sehr berichtigt. Mehrere derselben gaben nämlich Erscheinungen, welche nicht blos andeuteten, sondern bestimmt anzeigten, dass der Platinmohr auch allein, d. h. ohne Luft, oxydirend wirken könne; dass er, wenn er sich in dieser Wirkung erschöpst hat und dann an die Lust gebracht wird, aus dieser Sauerstoffgas, anziehe, also ein Sauerstoffsauger sey 1), und dass er im Processe der Oxydation oder Säuerung des Alkohols eine der Function des Salpetergases im Processe der Schwefelsäurebildung entsprechende Rolle spiele. Ich will die Wahrheit dieser mir gewordenen Anzeige durch die Versuche selbst beweisen.

Beseuchtet man den Platinmohr mit Ameisensäure, so ersolgt augenblicklich ein zischendes Geräusch — ein leises Verpussen — und gleichzeitig eine so starke Erhitzung der Masse, dass diese nach kurzer Zeit wieder trocken erscheint. Tröpselt man zu dem auf diese Art behandelten und trocken gewordenen Platinmohr eine neue Portion Ameisensäure, so wiederholt sich dasselbe Geräusch u. s. w.

Briugt man den Platinmohr mit der Ameisensäure in einer mit Quecksilber gefüllten graduirten Glasröhre in

die bereits getroffenen Anordnungen liefsen es nicht mehr zu. In Bezug auf die in jener Notiz unwahrscheinlich gemachte Existenz eines VVasserstoffplatins verdienen übrigens die gleichfalls negativen Resultate des Hrn. Boussingault (Ann. Bd. XXXI S. 542) nachträglich in Erinnerung gebracht zu werden. P.

<sup>1)</sup> Siehe dies. Ann. Bd. XXXI S. 512.

Berührung, so sieht man, dass im Augenblick der Berührung eine bedeutende Menge einer elastischen Flüssigkeit gebildet wird, welche sich bei der Untersuchung als Kohlensäure, vermengt mit 5 bis 7 Proc. Stickgas, zu erkennen giebt.

Bei vergleichender Untersuchung des nach verschiedenen Methoden bereiteten Platinmohrs findet man, dass gleiche Gewichtsmengen desselben bei Berührung mit Ameisensäure sehr ungleiche Quantitäten Kohlensäure bilden, dass nämlich

10 Gran des durch Zink gefällten Platins 0,42 Kubikzoll

10 - - - Zucker - - 0,75

10 - des Edm. Davy'sch. Präparats 1) 1,10

Kohlensäure erzeugen. Da nun diese hier nur das Resultat einer höheren Oxydation der Ameisensäure seyn kann, so mus die Bedingung dazu — der Sauerstoff — in dem Platinmohr enthalten seyn, und letzterer als ein Sauerstoffträger — Oxyphor — betrachtet werden.

Setzt man den durch Ameisensäure entsauerstofften und noch damit befeuchteten Platinmohr mit Sauerstoffgas in Berührung, so wird auf's Neue, nur langsamer, Kohlensäure gebildet, so lange, bis alle adhärirende Ameisensäure zersetzt ist; das Platin selbst beladet sich dabei wieder mit so viel Sauerstoff, dass es nach dem Trocknen wieder ganz mit seiner vorigen oxydirenden Kraft begabt ist. Dieses beweist, dass das auf nassem Wege reducirte Platin ein Sauerstoffsauger — ein Oxyrrhophon — sey.

Das durch Ameisensäure entsauerstoffte Platin wirkt nicht auf Wasserstoffgas, aber das oxyphorische Platin absorbirt dieses Gas so rasch, dass es oft glühend wird 2).

- 1) D. h. des durch Behandlung von schwefelsaurem Platinoxyd mit gewässertem VVeingeist gewonnenen Platinmohrs.
- Das Wasserstoffgas, bemerkt der Hr. Verfasser in einer früheren Notiz (Journ. f. pract. Chem. (1834) Bd. I S. 115), welches der (mit Wasser beseuchtete) Platinmohr absorbirt, wird

Will man dieses Glühendwerden vermeiden und die Quantität des absorbirten Gases genau bestimmen, so muß man den Platinmohr nur in seinem mit Wasser befeuchteten Zustande auf das Wasserstoffgas wirken lassen. Man findet dann, daß derselbe fast genau ein der Raummenge des von ihm aus Ameisensäure entwickelten Kohlensäuregases entsprechendes Volumen Wasserstoffgas absorbirt. daß nämlich

10 Gr. des durch Zink gefällten Platins nahe 0,42 Kubikz.

10 - - Zucker - - 0,75' -

10 des Edm. Davy'sch. Präp. - - 1,10 - Wasserstoffgas aufnehmen. Daraus und aus der Wirkung des Platinmohrs auf die Ameisensäure folgt, dass

10 Gr. des durch Zink gefällten Platins 0,210 Kubikzoll

10 - - - Zucker - - 0,375

10 - des Edm. Dav y'sch. Präpar. 0,550 -

Sauerstoffgas verdichtet enthalten, oder dass, wenn das specifische Gewicht des Platinmohrs, nach Liebig, == 16 gesetzt wird, und also 1 Kubikzoll desselben 4608 Gran wiegt, in

l Kubikz. des durch Zink gefällten Platins 96,768 Kubikz.

1 - - - Zucker - - 172,800 -

1 - des Edm. Davy'sch. Präparats 253,440 - Sauerstoffgas enthalten sind. Denkt man sich die 253 Kubikzoll Sauerstoffgas in 1 Kubikzoll des Edm. Davy'schen Platinmohrs bis auf den Raum von 0,25 Kubikzoll zusammengepresst, so übt das in letzterem enthaltene Platin gegen ersteres eine verdichtende Kraft aus,

nicht von dem Platin, sondern von dem in diesem verdichtet enthaltenen Sauerstoffgase aufgenommen; denn das Volum des von einer gegebenen Quantität Platinmohrs absorbirten VVasserstoffgases ist genau so groß wie das Volum des von derselben Menge Platinmohrs aus Ameisensäure erzeugten Kohlensäuregases. — Dieß Besultat stimmt genau mit dem überein, zu welchem Hr. Dr. Henry auf andere VVeise gelangt ist (S. 158 dieses Bandes).

welche dem Druck von etwas mehr als 1000 Atmosphären gleich ist.

Der durch Behandlung des Platinoxyds oder des Platinoxyd-Natrons mit verdünnter Ameisensäure gewonnene Platinmohr wirkt so energisch auf den Alkohol, dass dieser bei stattfindender Berührung augenblicklich entflammt; er ist daher zündender als das E. Davy'sche Präparat, enthält aber nicht so viel Sauerstoffgas wie dieses, denn 10 Gran desselben geben, mit Ameisensäure zusammengebracht, nur 0,80 Kubikzoll Kohlensäuregas. Die große Zündkraft des Platinmohrs hängt also nicht allein von einem großen Sauerstoffgehalt desselben, sondern, wie es scheint, zugleich von der besonderen Form der moleculären Theilchen des Platins ab; diese sind bei jenem nicht von pulvriger oder amorpher, sondern von unendlich fein blättriger Beschaffenheit.

Bringt man den mit Wasserstoffgas behandelten Platinmohr mit atmosphärischer Luft in Berührung, so absorbirt er aus dieser, wenn er während seiner Wirkung auf das Wasserstoffgas keine Aggregatsveränderung erlitten hat, wieder Sauerstoffgas, und zwar ziemlich genau so viel, wie er nach obiger Berechnung in sich aufzunehmen und zu condensiren vermag.

Digerirt man den auf irgend eine Art bereiteten Platinmohr mit mässig concentrirter Salzsäure, so färbt sich diese in kurzer Zeit braungelb, und die Theilchen des Platins vereinigen sich zu einer scheinbar zähen, aber doch nur lose zusammenhängenden Masse. Bei näherer Untersuchung beider findet man, das erstere Platinchlorid ausgelöst und letztere Platinchlorür eingemengt enthält. Wird der Platinmohr vor der Behandlung mit Salzsäure mit Ameisensäure beseuchtet und dann mit jener digerirt, so bildet sich weder Platinchlorid noch Platinchlorür. Daraus geht hervor, dass der im Platinmohr verdichtete Sauerstoff es ist, welcher die Salzsäure zersetzt oder aus dieser Chlor entwickelt, welches sich im

Augenblicke seines Freiwerdens mit dem Platin zu Chlorid und Chlorür verbindet. Letzteres occupirt die Zwischenräume des Platinmohrs so stark, dass dieser ganz aushört ein Sauerstoffsauger zu seyn. Durch Behandlung desselben mit Kaliauslösung wird das Chlorür zersetzt, und die Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas zu absorbiren und zu verdichten, wieder hergestellt.

Auch die in Wasser aufgelöste Oxalsäure wird von dem Platinmohr, jedoch nicht so rasch wie die Ameisensäure, in Kohlensäure verwandelt, und sogar die in Wasser aufgelösten oxalsauren und ameisensauren Salze entziehen demselben seinen Sauerstoff und verwandeln sich in kohlensaure Salze. Dieses Verhalten ist gewiss sehr merkwürdig, und dient zum Beweise, dass der Sauerstoff im Platinmohr nicht chemisch verbunden, sondern bloss mechanisch verdichtet enthalten sey, denn keins der Platinoxyde wirkt oxydirend auf die genannten Salze. Diess und der Umstand, dass das durch Ameisensäure, Wasserstoffgas oder Alkohol entsauerstoffte Platin sich an der Luft schnell wieder mit Sauerstoffgas beladet, und dieses so weit verdichtet, dass es fähig wird, sich mit einigen organischen Substanzen chemisch zu verbinden, erklärt die unausgesetzte oxydirende Thätigkeit desselben in dem von mir beschriebenen Essigsäurebildungsapparat, so wie die fortdauernde Wärmeentwicklung während des Processes dieser seiner Thätigkeit.

Anderweite Eigenschaften des Platinmohrs, welche ich nach und nach entdeckt habe, z. B. die, den Holzgeist zu oxydiren und zu entflammen, das ölbildende Gas zu Essigsäure zu verdichten, die schweflige Säure unter Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefelsäure zu verwandeln u. s. w., beruhen sämmtlich auf jenem mechanischen Verhalten des Platins gegen Sauerstoffgas, und lassen sich daher jetzt leicht erklären.

Ich schließe diesen Aufsatz mit der Bemerkung, daß es mir noch nicht gelungen ist, einen völlig kohlenstoff-

freien Platinmohr zu erhalten: denn alles auf nassem Wege reducirte, und selbst das durch Zink gefällte, Platin giebt beim Glühen entweder lauter Kohlensäure oder ein Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoffgas aus; 60 Gran des durch Zink gefällten und nachher mit Salpetersäure, Aetzkali u. s. w. behandelten Platins, worin, nach dem Resultate der Wirkung auf Ameisensäure, 1,26 Kubikzoll Sauerstoffgas enthalten seyn mussten, gaben beim Glühen 1,20 Kulfikzoll Kohlensäuregas und eine nicht wägbare Menge Wassers. Dieser Kohlenstoffgehalt rührt von dem Zink her, welches zur Reduction des Platins gebraucht wurde, und hat auf die oxyphorischen Eigenschaften des letzteren keinen Einfluss; ich glaube vielmehr wahrgenommen zu haben, dass das durch Zink gefällte Platin überhaupt sich zur Säuerung des Alkohols besser eigne, als das durch organische Substanzen reducirte; es ist nämlich dichter als letzteres, und kann darum nicht so leicht wie dieses von der gebildeten Essigsäure durchdrungen und dadurch in seiner Function als Oxyrrophon gestört oder geschwächt werden.

XII. Fernere Mittheilungen über Platin und Osmium-Irid; von Demselben.

Die Herren Dr. Fr. Weiss aus Dorpat und Franz Döbereiner, Gehülfen an der hiesigen chemischen Lehranstalt, haben in diesem Winter auf meine Veranlassung behus fortgesetzter Uebung in genauen chemischen Arbeiten

I. analysirt, nach Berzelius Methode, eine ziemgroße Menge uralischen Platinerzes,

IL

II. geprüft die von Hrn. Persoz-angegebene Methode der Darstellung des Irids und Osmiums und 1)

III. dargestellt und n\u00e4her untersucht den Herschel'schen platinsauren Kalk, und mein Platinoxyd-Metall 2).

Sie führten jede dieser Arbeiten mit einer Genauigkeit und Sorgfalt aus, die mir in der That Freude machte, und gelangten dabei zu Erfahrungen, welche verdienen, daß sie zur öffentlichen Kunde gebracht und aufbewahrt werden.

1) Diese Methode schreibt Folgendes vor: Man sehmelze das Osminm-Iridium oder den Rückstand von der Auflösung des Platins mit 2 Th. kohlensauren Natrons und 2½ Th. Schwesel in einem bedeckten Tiegel zusammen, ziehe das Schweselsalz mit VVasser aus, schlage die Schweselmetalle daraus nieder und destillire sie mit ihrem dreisachen Gewichte schweselsauren Quecksilberoxyds, wobei das Osmium theils als blaues schweselsäurehaltiges Oxyd, und theils mit Quecksilber und Sauerstoff verbunden übergeht, und nun durch VVasserstoffgas leicht reducirt werden kann. Das Iridium bleibt oxydirt in der Retorte zurück.

Gewis, sagt Berzelius in seinem Jahresbericht, No. 14 S. 168, wird diese Methode Niemand zum zweiten Male versuchen, der diese Metalle aus dem Osmium-Iridium bereiten will. Diese Verbindung wird nur sehr unbedeutend vom Schwefel-Alkali zerzetzt; bei der Scheidung der beiden Metalle erhält man osmiumhaltiges Iridium, und bei der Reduction der blauen Masse mit VVasserstoffgas schwefelhaltiges Osmium, woraus sich der Schwefel durch das VVasserstoffgas zur äußerst schwierig und vielleicht nie vollständig austreiben läßst.

In demselben Aussatz (Ann. de chim. et de phys. T. LV p. 210), worin Hr. Persoz die eben erwähnte Methode beschreibt, fügt derselbe noch hinzu, dass das Zusammenschmelsen von Metallen und Erzen (namentlich Platinerzen) mit einem Gemenge von saurem schweselsauren Kali und Chlotkalium ein gutes Mittel zur Auslösung derselben abgebe; es werde dabei schweslige Säure entwickelt und das frei gewordene Chlor verbinde sich mit den Metallen zu Chlorsalzen. Eine Prüfung dieser Angabe muss zeigen, in wie weit sie ihrem Zwecke entspreche.

2) Ann. Bd. XXVI S. 176 und Ann. Bd. XXVIII S. 180.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI.

30

Sie fanden nämlich im Laufe der ersten Arbeit

1) dass meine Methode der Scheidung des Silbers vom Kupser sich auch auf die Scheidung des Palladiums vom Kupser anwenden lässt. Man vermischt, um diese Scheidung zu bewirken, die gehörig verdünnte saure salpetersaure Auflösung beider Metalle mit einem ameisensauren Alkali, und erwärmt das Gemisch so lange, bis keine Kohlensäure mehr gebildet und entwickelt wird; das edle Metall (Silber oder Palladium) wird reducirt und als ein gelbes Pulver oder oft auch in spiegelglänzenden Blättchen abgeschieden, während das Kupseroxyd aufgelöst bleibt.

2) Dass beim Vermischen einer titanhaltigen Auslösung des rohen Platins mit Quecksilbercyanid außer Palladium und Kupfer auch Titan mit Cyan verbunden gefällt wird, und das sich beim nachherigen Glühen des Niederschlags in einer kleinen Glasretorte das Titancyanid unzersetzt verslüchtigt und im Halse der Retorte zu einer graulichweißen Masse verdichtet, welche sich in Wasser leicht auslöst, damit eine Flüssigkeit bildend, welche von Ammoniak weiß getrübt, von metallischem Zinn, unter Mitwirkung einiger Tropfen Salzsäure, violett gefärbt und von Gallustinktur pomeranzenroth gefällt wird.

Sie fanden ferner bei Ausführung der zweiten Arbeit

1) dass das Iridosmium beim Glühen mit Fünssch-Schwefelnatrium ganz aufgeschlossen, d. h. vom Schwesel so durchdrungen wird, dass das Product — die Verbindung des Schwesels mit dem Iridosmium — schon beim einmaligen Glühen mit 1 Th. kohlensaurem Kali und 2 Theilen Salpeter fast, ganz oxydirt wird, so dass bei Behandlung der geglühten Masse erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure und endlich mit Salzsäure nur ein sehr unbedeutender Rückstand von Iridosmium bleibt.

2) Dass das schmelzende Schweselnatrium eine große

Menge des geschwefelten Iridosmiums aufnimmt, damit eine Verbindung bildend, welche sich in Wasser zu einer dunkel grasgrünen Flüssigkeit auflöst, woraus Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickeln und Schwefel-Iridosmium von dunkelgrauer Farbe fällen.

- 3) Dass die selbst in überschüssigem Kali ausgelöste Osmiumsäure von einer sehr kleinen Menge Ameisensäure zersetzt und als ein tief dunkelblaues Pulver ausgeschieden wird. Dieses blaue Pulver ist metallisches Osmium, denn es bildet mit Wasserstofigas kein Wasser, und verpufft, wenn es mit chlorsaurem Kali erhitzt wird.
- Sie fanden endlich bei Ausführung der dritten Arbeit

  1) dass beim Vermischen einer möglichst säurefreien Auflösung des Platinerzes mit Kalkwasser oder sehr verdünnter Kalkwilch das darin enthaltene Irid, Rhodium, Palladium, Kupfer, Eisen u. s. w. als Oxyde gefällt werden, das Platin aber mit Chlor verbunden ausgelöst bleibt, wenn nämlich die Flüssigkeit nicht erwärmt oder dem Lichte ausgesetzt wird ein Verhalten, welches geeignet zu seyn scheint, die Analyse des Platinerzes zu vereinfachen.
- 2) Dass bei der Zersetzung der mit Salzsäure angesäuerten chlorcalciumhaltigen Platinauslösung durch Zink in der Wärme das Platin in so sein zertheiltem Zustande ausgeschieden wird, dass es, nach gehöriger Reinigung durch Kochen erst mit Salpetersäure, dann mit Aetzkalilauge und zuletzt mit Wasser, einen sehr kräftigen, den Alkohol säuernden und zündenden Sauerstoffsauger (Oxyrrophon) darstellt; 60 Gran desselben bilden (in einer mit Quecksilber gefüllten graduirten Glasröhre) mit Ameisensäure 2,40 Kubikzoll Kohlensäuregas, enthalten also 1,20 Kubikzoll Sauerstoffgas, und zwar dieses in einem Zustande der Verdichtung, dass es nicht bloss den Alkohol und die Ameisensäure oxydirt, sondern auch die Salzsäure ent-

wasserstofft, wobei Platinchlorid gebildet wird, so viel, dass das oxyphorische Platin, bei oft wiederholter abwechselnder Behandlung mit Salzsäure, Kallauge und Wasser, nach und nach ganz aufgelöst und in Chlorid verwandelt wird. Bei diesen Versuchen wurde auch beobachtet, dass überhaupt alles auf nassem Wege reducirte Platin an sauersoffsaugender und oxydirender Krast gewinnt, wenn es erst mit Salpetersäure, um fremdartige Metalle zu entfernen, und dann mit Kaliauslösung behandelt wird 1).

- 3) Dass der sogenannte platinsaure Kalk, d. h. die weise pulvrige Substanz, welche sich aus der mit überschüssigem Kalkwasser vermischten Platinchloridauslösung ausscheidet, wenn letztere der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, eine Verbindung von Chlor-Platincalcium mit Platinoxyd-Kalk zu seyn scheint, denn sie enthält 9,368 Proc. Chlor. Es ist aber auch möglich, dass das Chlor darin bloss mit Calcium verbunden sey, wosür der Umstand spricht, dass die Verbindung, in der kleinsten Menge Salpetersäure ausgelöst und die Ausschen mit Salmiak vermischt, nicht augenblicklich, sondern erst nach mehreren Stunden Platinsalmiak sallen lässt, und zwar in so geringer Menge, dass die Bildung desselben mehrere Tage lang fortdauert. 100 Theile der bei der Temperatur des
  - 1) Die sauerstoffschlürfende Kraft des schmelzenden Silhers und des fein zertheilten Platins und Irids, so wie die Eigenschaft des VVassers und Alkohols, die Bestandtheile der atmosphärischen Luft nie in dem Verhältniss von 1:4, wie sie in denselben enthalten sind, sondern stets in dem Verhältniss von 1:2 oder wie sie im Stickstoffoxydulgas verbunden sind, zu absorbiren, sind Erscheinungen, welche zu den interessantesten der mechanischen Chemie gehören. Dieser Theil unserer Wissenschaft ist noch nicht besonders bearbeitet worden; ich mache ihn vielleicht versuchsweise zum Gegenstande einer Ferienarbeit.

kochenden Wassers ausgetrockneten Verbindung ließen sich zerlegen in:

> 8,637 Sauerstoff = 61,66 Platinoxyd 53,023 Platin . 12.664 Kalk

9.368 Chlor

17.650 Wasser

101,343; zieht man hievon ab

2,111 Sauerst. als Aequival. für 9,368 Chlor,

so bleibt 99.251 und daher ein Verlust von 0,749.

Da es sich nicht mit Sicherheit ausmittteln liefs, ob in obiger Verbindung das Chlor mit Platin oder mit Calcium, oder mit beiden zugleich verbunden sey, so ist es schwer, aus der gefundenen Zusammensetzung derselben eine der Wahrheit entsprechende Formel Wäre das Chlor mit Calcium verzu entwickeln. bunden, so müsste das Product aus nahe

3 Atomen Chlorcalcium

zusammengesetzt seyn und durch die Formel

 $3CaCl+2(\dot{C}a+\dot{P}t_s)+21Aq$ ausgedrückt werden, in welchem Falle dann die Atome des Chlorcalciums zu den Atomen des platinsauren Kalks, und die Atome des Sauerstoffs im Wasser zu den Atomen des Sauerstoffs im platinsauren Kalk sich wie 3:2 verhielten. Aber man darf auf diese Ansicht keinen Werth legen, weil sie unrichtig seyn kann.

Barytwasser bildet mit Platinchlorid am Sonnenlichte eine der vorigen ganz analoge Verbindung. Leider hat man dieselbe nur qualitativ, aber nicht quantitativ untersucht. Einer der genannten Herren, Franz D., wird diese Untersuchung in den nächsten Ferien aussühren, und zugleich die Analyse des Herschel'schen Präparats wiederholen. Die einfachste Methode, letzteres zu analysiren, besteht darin, dass man dasselbe in einem hohen Platintiegel mit starker Ameisensäure gleichförmig befeuchtet, dann anfangs schwach, zuletzt aber, wenn alle Feuchtigkeit abgedampft ist, bis zum Glühen erhitzt, hierauf den trocknen Rückstand, welcker aus metallischem Platin, Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk besteht, erst mit reinem Wasser und zuletzt mit verdünnter Salpetersäure auszieht, und endlich aus den zusammengegossenen Flüssigkeiten das darin enthaltene Chlor durch salpetersaures Silberoxyd und den Kalk durch oxalsaures Ammoniak fällt u. s. w. Wird die Verbindung geglüht, so entweicht das Wasser und etwas Sauerstoff, und es bleibt zurtick blaues Platinoxydul, vermengt mit Kalk und Chlorcalcium.

4) Dass der chromgelbe Niederschlag, welcher sich bildet, wenn Platinchlorid mit einer Auslösung von kohlensaurem Natron, im Ueberschuss vermischt und das Gemisch mehrere Tage lang digerirt wird, kein Chlorenthält, sondern eine Verbindung von Platinoxyd, Natron und Wasser ist. 100 Theile desselben fand man zusammengesetzt aus:

79,99 Platinoxyd 7,44 Natron 12,50 Wasser

und die Verbindung kann daher durch die Formel NaPt<sub>s</sub> +6Aq ausgedrückt werden. Verdünnte Sauerstoffsäuren entziehen derselben das Natron, ohne auf das Platinoxyd zu wirken, ja man erhielt letzteres als ein selbst in concentrirter Salpetersäure unauflösliches Oxyd, wenn man die Auflösungen des Platin-

chlorids und des kohlensauren Natrons möglichst concentrirt auf einander wirken liefs und das Ganze bei Siedhitze bis zur Trockne abdampfte. Das so gebildete Platinoxyd-Natron erschien dichter und mehr von ocher-, als chromgelber Farbe, wurde aber bei Behandlung mit verdünnter Ameisensäure eben so leicht wie die erste Modification zersetzt; die Resultate dieser Zersetzung sind Kohlensäure, Platin und ameisensaures Natron.

5) Dass die Chloride des Irids und Rhodiums mit Kalkwasser keine dem Herschel'schen Sonnenpräparate analoge Verbindungen bilden, sondern von demselben sogleich in Oxyde verwandelt und als solche gefällt werden. Nur das Palladiumchlorid verhielt sich anders: es wurde nämlich vom Kalkwasser nicht augenblicklich, sondern erst nach einer Stunde gefällt, und der Niederschlag erschien nicht farbig, sondern weiß, und entbielt Kalk.

Mehrere analytische Versuche, welche vorstehende Resultate gaben, sollen von Fr. D. wiederholt, und wenn sie Berichtigungen darbieten, mitgetheilt werden.

XIII. Platin-Analysen; von L. Svanberg.
(Berzelius's Jahresbericht, No. 15 S. 207 und 217 des Originals.)

L. Svanberg hat zwei amerikanische Platinerze analysirt, das eine von Choco, das andere mit der Ueberschrift *Platina del Pinto*; beide sind wahrscheinlich schon vor sehr langer Zeit aus Amerika gekommen. Aus beiben wurde mittelst eines Magneten der eisenhaltige Theil ausgezogen und dieser nicht analysirt. Aus der Platina del Pinto konnten überdiess mehre Arten von Körnern ausgelesen werden, nämlich: 1) abgerundete, etwas glänzende, in's Bleigraue fallende, von 17,88 specifischem Ge-

wicht; diese wurden zur Analyse angewandt; 2) kantige, weniger blanke, hellgraue, von 17,08 spec. Gewicht; 3) rauhe, etwas in's Gelbe fallende, auf der Oberstäche zuweilen mit kleinen schwarzen Pünktchen besetzte von 14,24 spec. Gewicht; und 4) schwarze glänzende, von 7,99 spec. Gewicht.

Das Resultat der Analysen war:

•	Choco.	del Pinto.
Platin	86,16	84,34
Iridium	1,09	2,58
Rhodium	2,16	3,13
Palladium	0,35	1,66
Osmium	0,97	0,19
Osmium-Iridium	1,91	1,56
Eisen	8,03	7,52
Kupfer	0,40	Spur
Mangan	0,10	0,31
	101,17	101,29.

Auch hat L. Svanberg ein aus Amerika herrührendes für Osmium-Iridium ausgegebenes Mineral untersucht, das in kleinen, weißen, runden Körnern vorkommt. Einige von diesen folgten dem Magnet, und wurden mit diesem ausgezogen. Die andern hatten das specifische Gewicht 16,94, und bestanden aus: Platin 55,44, Iridium 27,79, Rhodium 6,86, Palladium 0,49, Eisen 4,14 und Kupfer 3,30, abgerechnet 1,98 Verlust und eine Spur von Osmium.

## XIV. , Triphyllin und Tetraphyllin, verwandte Mineralien.

(Berzelius's Jahresbericht, No. 15 S. 213 des Originals.)

Fuchs hat im Journal für practische Chemie. Bd. III S. 98, ein neues Mineral unter dem Namen Triphyllin beschrieben (von τρις, drei, und φυλη, Stamm, dreistämmig, weil es aus drei Phosphaten besteht). Diess Mineral gleicht dem phosphorsauren Eisenmangan von Limoges, und kommt in der Umgegend von Bodenmais so reichlich vor, dass sich die Frage gestellt hat, ob es nicht eine technische Anwendung zulasse.

Das Mineral ist krystallinisch, grobblättrig, spaltbar nach vier Richtungen. Einer der Blätterdurchgänge ist yollkommen und vertical gegen die übrigen, zwei sind sehr unvollkommen und parallel mit den Seiten eines rhombischen Prismas von ungefähr] 132° und 148°; der vierte ist weniger unvollkommen, und geht ziemlich deutlich in Richtung der Diagonale der Grund-Daraus scheint zu folgen, dass die Grundform des Minerals ein rhombisches Prisma sey. Seine vollkommene Spaltungsform ist ein ungleichwinklig sechsseitiges Prisma mit vier Seitenkantenwinkeln von 114° und zwei von 132°. Die Farbe ist grüngrau, an einigen Stellen bläulich, das Pulver grauweiß. Auf den vollkommenen Spaltungsflächen hat es einen ziemlich starken Fettglanz. In dünnen Stücken durchscheinend. Specifisches Gewicht Härte ungefähr wie Apatit. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr. Giebt beim Glühen 0,68 Procent reines Wasser. Löst sich leicht in Borax zu einem eisenfarbenen Glas. In Säuren löslich.

Bei der Analyse gab es: Phosphorsaure 41,47; Eisenoxydul 48,57, Manganoxydul 4,70, Lithion 3,40, Kie-

selerde 0,53, Wasser 0,68, Verlust 0,65. Diese Resultate führen ungezwungen zu der Formel:

 $\dot{\mathbf{L}}^{3}\ddot{\mathbf{P}} + 6(\dot{\mathbf{F}}e^{3}, \dot{\mathbf{M}}n^{3})\ddot{\mathbf{P}}.$ 

Es ist folglich in der Hauptsache basisch phosphorsaures Lithioneisenoxydul, gemengt mit ein Zwölftel eines entsprechenden Manganoxydul-Salzes.

Schon vor mehren Jahren sandte mir Hr. Nordenskiöld ein neues Mineral von Keiti, im Kirchspiel Tammela in Finland, welches, seiner Angabe nach, Phosphorsäure, Lithion und Mangan enthielt. Er beabsichtigte es vollständig zu analysiren, und wollte es dann unter dem Namen *Perowskin* bekannt machen, zu Ehren des russischen Mineralogen Hrn. Perowsky.

Als Hr. Nordenskiöld mich im Sommer 1833 besuchte, nahmen wir beide zusammen eine Analyse des Minerals vor, das Resultat, welches wir damals erhielten, war: Phosphorsäure 42,6, Eisenoxydul 38,6, Manganoxydul 12,1, Talkerde 1,7, Lithion 8,2, Summe 103,2.

Dieser große Ueberschuss veranlasste natürlich, dass die Analyse verworfen wurde, weil er auf einen Fehler in dieser hinwiess, vermuthlich im Lithiongehalt. Zeit erlaubte es nicht, diese Analyse gemeinschaftlich zu wiederholen, und sicher würde sie nicht öffentlich bekannt gemacht worden sevn, wenn sie nicht durch die eben angeführte Untersuchung von Fuchs einige Aufmerksamkeit verdiente. Das Mineral ist ganz dem von Fuchs beschriebenen gleich, mit dem einzigen Unterschiede, dass es auf der frischen Oberstäche gelb ist, aber an der Lust allmälig schwarz wird, und dass es vor dem Löthrohr eine starke Mangan-Reaction giebt. Höchst wahrscheinlich stehen die Salze, welche es enthält, in dem von Fuchs bestimmten Sättigungsgrad. Es unterscheidet sich vom Triphyllin durch eine dreimal stärkere Einmengung von Manganoxydulsalz und durch das entsprechende Talkerdesalz. Nach dem von Fuchs angenommenen Benennungsgrund würde es Tetraphyllin heißen müssen.

XV. Ueber die Krystallform des Schwefelnickels, und anderer Substanzen; von VV. H. Miller.

(Philosoph. Mag. Ser. III Vol. VI p. 105.)

Wird um einen Punkt in einem Krystall, als Mittelpunkt, eine Kugel beschrieben, und werden senkrecht, auf die Krystallslächen Radien gezogen, welche die Kugelsläche in Punkten treffen, die wir Pole nennen wollen, so wird das Complement des Winkels zwischen irgend zwei Flächen gemessen durch den Bogen, der ihre Pole verbindet. Und wenn irgend eine Anzahl von Flächen in derselben Zone liegt, werden ihre Pole in Einem größten Kreise liegen; auch wird das Complement des Winkels zwischen den Durchschnitten irgend einer Fläche mit jeder von zwei anderen Flächen gleich soyn dem Winkel, enthalten zwischen den größten Kreisen. die von dem Pol der ersten Fläche durch die Pole der beiden letzteren gezogen sind. Eine Kugel folglich, auf deren Oberstäche die Pole der Krystallstächen in eben beschriebener Weise aufgetragen sind, oder die Projection derselben, wird dazu dienen, die Form und relative Lage der Krystallslächen zu bestimmen. Diese Meshode zur Darstellung von Krystallgestalten, deren Erfindung man Hrn. Prof. Neumann in Königsberg verdankt 1), ist zur Erläuterung der folgenden krystallographischen Notizen gebraucht worden. Die Grade und Minuten drücken die Werthe der die Pole der Flächen verbindenden Bogen oder die Complemente der Winkel zwischen den Flächen selbst aus.

<sup>1)</sup> Annal. Bd. IV S. 63.

Die Symbole der Flächen sind in einer Bezeichnungsweise ausgedrückt, die Hr. Whe well in einer in den Philosophical Transactions für 1825 bekannt gemachten Abhandlung vorgeschlagen hat. Ein Abriss von dieser Abhandlung ist in der Encyclopaedia Metropolitana, Art. Crystallography, gegeben. Die chemische Bezeichnung und die Atomengewichte sind aus der fünsten Auslage von Turner's Chemie genommen.

Schwefelnickel. Ni+Su (Siehe Fig. 11 Taf. VI). - Die Krystalle dieses Minerals gehören zum rhomboëdrischen System; gewöhnlich kommen sie vor in dünnen sechsseitigen Prismen, welche, wenn man sie durchbricht, die Flächen O, Q, R, S, V zeigen. Ein Krystall zeigte an den Enden die matten Flächen T, die einem spitzen Rhomboëder angehören. Um wo möglich den Werth von OT zu bestimmen, wurde der Krystall auf einem Lineal befestigt, so dass die Flächen MT senkrecht standen auf der Ebene desselben. Dann wurde er unter ein zusammengesetztes Mikroskop gebracht, das in dem Brennpunkt seines Oculareinsatzes einen feinen Draht ausgespannt enthielt. Das Lineal wurde dann in seiner eigenen Ebene gedreht, bis die Bilder von MT am Rande successiv mit dem Draht zusammenfielen, und die Lage des Lineals bei jeder Beobachtung wurde durch eine an demselben auf den Tisch gezogene Linie bemerkt. Der Winkel zwischen diesen beiden Linien, oder 90° - OT wurde gemessen, und dadurch der Werth für OT zwischen 48° und 49° gefunden. Auf gleiche Weise wurde der Winkel zwischen der Axe des Prisma und der Intersection von TT gemessen, und beinahe gleich 61° gesunden. Durch Beobachtungen mit einem Reflexionsgoniometer ergab sich  $OR = 20^{\circ} 50'$ . Nun ist  $3 tang 20^{\circ} 50' = tang 48^{\circ} 47' \text{ und } \frac{1}{2} tang 48^{\circ} 47 = cot 61^{\circ} 17'$ Es scheint also, dass der Werth von OT mit hinreichender Genauigkeit gemessen war, um zur Auffindung des Symbols von T benutzt werden zu können.

$$Q(1;1;1); Q(1;1;0); R(1;0;0); S(2;2;-1)$$
  
 $M(1;1;-2); T(4;4;-5); V(-1;-1;4); L(4;1;-5)$   
 $OM = 90° 0'$   $OR = 20° 50'$   $QQ = 18° 38'$   
 $MM = 60 0$   $OS = 20 50$   $RR = 35 52$   
 $ML = 19 6$   $OT = 48 47$   $RS = 20 30$   
 $OQ \Rightarrow 10 46$   $OV = 43 34$ 

2,482 Gran des Minerals wogen 2,012 Gran im destillirten Wasser von 15° C. Bei einem anderen Versuch wogen 2,431 Gran in Wasser von gleicher Temperatur 1,969 Gran. Die daraus hervorgehenden specifischen Gewichte sind 5,280 und 5,262.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

$$\dot{C}u\ddot{S}+3HN\ddot{S}+7H;$$

(Fig. 12 Taf. VI). Hemiprismatisch. A(1;0;0); C(0;0;1); P(1;1;1) Q(1;-1;1); H(0;1;1); M(1;1;0); T(2;0;1)

$$AT = 41^{\circ} 12\frac{1}{2}'$$
 $TC = 64 54$ 
 $CA = 73 53\frac{1}{4}$ 
 $MM = 108 56$ 
 $AM = 35 52$ 
 $PP = 139 37$ 
 $HH = 127 39\frac{1}{3}$ 
 $Q = 140 16\frac{1}{3}$ 
 $AP = 669 10\frac{1}{2}$ 
 $AP = 69 10\frac{1}{2}$ 
 $CM = 76 57$ 
 $CQ = 34 35\frac{1}{3}$ 
 $PT = 54 39$ 
 $MT = 52 15$ 
 $QQ = 140 16\frac{1}{3}$ 
 $AYP = 66 52$ 
 $AQ = 48 13\frac{1}{3}$ 
 $AYQ = 44 56$ .

Wenn gelbes Licht durch die Flächen TC gebrochen wird, ist das Minimum der Ablenkung eines nach der Ebene TCA polarisirten Strahls etwa 42°.

Asparagin. (Fig. 13 Taf. VI) Prismatisch. Es standen zu wenige Krystalle zu Gebote, um die Winkel mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

$$B(0;1;0); P(1;1;1); M(1;1;0); N(2;1;0) \ K(1;0;1)$$

BM=39° 47'	$MP = 53^{\circ} 29'$	$NP = 55^{\circ} 49'$
BN=59 1	RP = 62 47	KN = 68 28
KK = 50 42	$KP = 27 \cdot 13$	XP = 67 37.

Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten des Lichts in der Lust und in dem Krystall ist:

1,623 für einen Strahl senkrecht auf BB und polarisirt in einer Ebene senkrecht auf BB.

1,600 für einen Strahl senkrecht auf ZZ, polarisirt in einer Ebene senkrecht auf ZZ.

1,583 für einen Strahl senkrecht auf XX und polarisirt in einer Ebene senkrecht auf ZZ.

Kohlenstickstoffsaures Kali (Fig. 14 Taf. VI). Prismatisch.

$$MM = 89^{\circ} 36'$$
  $LL = 40^{\circ} 20'$   $AM = 55 12$   $AL = 60 50$ 

Die Krystalle sind in Richtung der Axe der Zone  $\mathcal{A}M$  verlängert, und die Flächen  $\mathcal{L}$  sind zu klein, als dass ihre Lage mit Genauigkeit gemessen werden könnte. Die Doppelbrechung dieses Salzes ist vermuthlich größer als bei irgend einem anderen Krystall. Wenn gelbes Licht durch die Flächen MM gebrochen wird, ist das Minimum der Ablenkung eines nach der Ebene MAM polarisirten Strahls  $=51^{\circ}$  40'. Folglich ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten des Lichls in der Lust und in dem Krystall für einen in der Ebene MAM liegenden und nach derselben Ebene polarisirten Strahl =1,527. Für einen Strahl, der in Richtung YY durch den Krystall geht und nach einer auf MAM senkrechten Ebene polarisirt ist, fand sich dies Verhältnis beinahe =1,95.

Das zu Strasburg, unter der Aussicht des Hrn. Voltz stehende Mineralienkabinet enthält eine Legirung von Kupfer und Zinn in nadelförmigen Krystallen, welche, zufolge einer Analyse von Hrn. Roth, gemäß der Formel 2Sn Cu zusammengesetzt ist. Einige dieser Krystalle, die mir zum Behufe einer Bestimmung ihrer Form übergeben wurden, sind regelmässige sechsseitige Prismen, speltbar, mit einiger Schwierigkeit in einer auf der Axe des Prisma senkrechten Richtung. Rhomboëdrische Flächen oder Blätterdurchgänge waren nicht zu entdecken 1).

# XVI. Ueber die Gemengtheile des Euphotids.

Der Name Euphotid wurde von Haüy einer Gebirgsart gegeben, die aus einem Gemenge zweier Mineralien besteht, auf deren Eigenthümlichkeit Saussure der Aeltere zuerst aufmerksam gemacht, und die er Jade und Smaragdit genannt hat. Wegen der schönen Farben der Gemengtheile und der guten Politur, die sie annehmen, wird die Gebirgsart häufig geschliffen und zu Kunstgegenständen verarbeitet, und führt dann den Namen verde di Corsica, da sie sehr ausgezeichnet in Corsica vorkommt; nächstdem findet sie sich besonders schön in der Schweiz.

Die chemische Zusammensetzung der Jade, welche man, nach Saussure dem Aelteren, nun auch Saussurit

1) Das von Hrn. Roth analysirte Kupferzinn hatte sich, wie die Etiquette aussagte, vor länger als 30 Jahren in einem verzinnten Kessel (dans une chaudière à étamage en fer-blanc) gehildet. Es war weils, mit einem Stich in's Gelbgrüne, sehr glänzend, dehnbar und an der Luft in gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. In der Rothglühhitze schmolz es, sich dabei mit weißem Zinnoxyd bedeckend. Von verdünnter Salpetersäure wurde es nur langsam angegriffen, stark aber von concentrirter. Salzsäure löste es sich beim Sieden rasch. Es besass das spec. Gewicht 7,53, d. h. ein kleineres als das Mittel aus den spec. Gewichten der Bestandtheile, welches 7,8 seyn würde. Zufolge der Analyse besteht es aus 77,63 Zinn und 21,88 Kupfer (Summe 99,51), entsprechend der Formel 2Sn+Cu. Die Krystallform der Legirung ist bemerkenswerth, weil sie nicht, wie die der Bestandtheile, zum regelmässigen System gehört (L'Institut, No. 51 p. 146).

namte, und die durch ihre großee Zähigkeit, ihr großes specifisches Gewicht und ihren dichten, wenig blättrigen Bruch ausgezeichnet ist, wurde von Saussure dem Jüngeren und von Klaproth bestimmt. Beide untersuchten die Abanderung aus der Schweiz und fanden darin:

	Saussure.	Klaproth.
Kieselsäure	44,00	49,00
Thonerde	30,00	24,00
Kalkerde	4,00	10,50
Talkerde	_	3,75
Natron	6,00	5,50
Kali	0,25	
Eisenoxyd	12,50	6,50
Manganoxyd	0,05	
	96,80	99,25.

Den Smaragdit rechnete Werner zum Strahlstein. Hauv zum Diallag. Haidinger zeigte aber 1), dass er in i'der That die Spaltungsstächen des Strahlsteins oder, was dasselbe sagen will, der Hornblende habe, und G. Rose bemerkte später 2), dass er die aufsere Form des Augits besitze, und folglich zu seinem Uralite zu rechnen sey. Der Euphotid hat nämlich eigentlich eine porphyrartige Structur, der Saussurit bildet die Hauptmasse, und der Smaragdit liegt darin zuweilen mit ganz regel-Es könnte daher wohl sevn, dass der mässiger Form. Euphotid zu der Abänderung des Augitporphyrs, den Rose in einer in dem 34. Bande, S. 1, dieser Annalen befindlichen Abhandlung Uralitporphyr nennt, zu rechnen sey, doch hat letzterer darüber weiter keine Untersuchungen angestellt, da in der erwähnten Abhandlung besonders nur die Gebirgsarten des Urals beschrieben werden, wo der Euphotid nicht vorkommt.

Neuerlich haben wir nun neue Analysen über die Ge-

<sup>1)</sup> Gilbert's Annalen, Bd. LXXV S. 381.

<sup>(2)</sup> Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 610.

Gemengtheile des Enphotids durch Boulanger 1) erhalten, die von Interesse sind, wiewohl sie aus einem falschen Gesichtspunkte unternommen wurden. Boulanger ist nämlich der Meinung, daßt der Euphotid mit dem Gabbro übereinkomme. Da nun fach Rose der Gabbro ein Gemenge von Labrador und Diallag ist, so setzt er voraus, müsse es auch die Meinung von Rose seyn, daß der Euphotid aus Labrador und Diallag bestehe. Indem er nun das Irrthümliche dieser Meinung zu beweisen sucht, zieht er aus seinen Anhlysen: den Schluß, es sey nicht wahr (qu'il n'est pas orai), daß alle Euphotide Labrador enthalten, ein Resultat, das wir freilich schon seit den Untersuchungen des älteren Saussure gewußt haben.

Von Substanzen, die unzweiselhaft Saussurit waren, untersuchte Hr. B. zwei.

No. I stammte aus dem Euphotid vom Mont Genèvre. Dieser Saussurit war weiß, mit einem leichten Stich in's Grüne, compact, hart, mit dem Messer nicht ritzbar, und, augeblich, von 2,65 spec. Gewicht, was aber auffallend gering wäre.

No. II, aus dem Euphotid vom Thal Orezza, in Corsica, genommen, war sehr compact, weniger hart als No. I, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar, von concentrirter Schwefelsäure nicht angreifbar, und von 3,18 spec. Gewicht. Außer diesem Saussurit und grünem Diallag (richtiger Uralit) enthielt dieser Euphotid noch eine schwärzliche Substanz, die indess auch nichts anderes als Diallag (Uralit) zu seyn schien. Diese drei Substanzen bildeten parallele Zonen, welche dem Euphotid ein bandartiges Ansehen gaben, der Saussurit besass eine Art von Spaltbarkeit senkrecht auf diesen Zonen.

Die Analyse dieser zwei Substanzen gab:

<sup>1)</sup> Annales des Mines Ser III Tom. VIII p. 159.

January Brands	33 <b>b</b>	Ш.
· Kieselerde !	44,6	43,6
Thonerde	30,4	32,0
Kalkerde	15,5	21,0
Talkerde	·· <b>2,5</b>	2,4
Natron .	7,5	***
Kali		1,6
•	100	100,6

## entsprechend der Formel:

## 2Ål Si+(Ca, Mg, Na, Ka)3Si.

Zur Bestimmung des Alkalis wurde der Saussurit, nach Berthier's Methode, in einem Platintiegel mit dem Vierfachen seines Gewichts einer Mischung von 3 Th. kohlensaurem und 1 Th. salpetersaurem Bleioxyds zusammengeschmolzen.

#### Offenbar hicht Saussurit waren:

1) eine Masse aus dem Euphotid vom User des Fiumalto in Corsica. Sie war schon im Aeusern vom Saussurit sehr verschieden, mit dem Messer leicht ritzbar, vor dem Löthrohr gut schmelzbar, dabei etwas auskochend, und bei geringer Wärme leicht von concentrieter Schwefelsäure ausschließbar (welche Eigenschaft auch zur Analyse benutzt ward). Ihr spec. Gewicht betrug 3,3, und ihre Zusammensetzung ergab sich:

Kieselerde	35,3
Thonerde	25,3
Kalk	33,0
Talkerde	6,5
	. 100.2

entsprechend der Formel:

# 2Ål Si+(Ca, Mg) Si.

2) Die Grundmasse eines im Euphotid vom Mont-Genèvre vorgekommenen Geschiebes. Sie war nach den

172.K., a 1a., . \*

äußeren Kennzeichen und nach der Zusammensetzung nichts als Feldspath.

Außerdem untersuchte Hr. B. noch den sogenannten Diallag aus dem Euphotid vom Firmalto. Er war grün, blättrig, ritzbar vom Stahl, schmelzbar vor dem Löthrohr, dabei Wasser ausgebend, und von 3,1 spec. Gewicht. Mit Kali aufgeschlossen gab er:

•	,	Sauerstoffverhältnis.
Kieselerde	40,8	. 4
Alaunerde	12,6	1 .
Kalk	23,0	<b>)</b>
Talkerde -	11,2	1
Eisenoxydul	3,2	2
Manganoxydul	1,4	<b>(</b>
Chromoxyd	2,0	
Wasser	5,2	<i>,</i>
•	99,4	•

wornach Hr. B. die mineralogische Formel bildet:

$$ASi^2+2Si(M, Ca, Mg, f, cr)+xAq$$

welche, wie derselbe bemerkt, sehr von der Formel der Diallage abweicht, da diese nach des Analyse des von Spezzia

 $4 M Si^2 + M Aq$ 

seyn würde <sup>1</sup>). Er schließt daraus, der Euphotid von Fiumalto müsse unter ganz besonderen und ganz anderen Umständen als die wahren Euphotide gebildet worden seyn.

<sup>1)</sup> Vergl. damit Köhler's Resultate der Analysen des Diallags, d. Ann. Bd. XIII S. 101. P.

# XVII. Zerlegung eines Schwefel-Antimon-Blei; con Hrn. C. Boulanger.

(Ann. des Mines Ser. III T. VII p. 575. Auszug.)

Diess Mineral findet sich in der Gegend von Molières, Kanton Vigan, Departement Gard, in Frankreich. Es ist bis jetzt nur als krystallinische Masse von fasrigem und gewundenem Bruch vorgekommen. Seine Farbe ist blaugrau und sein Ansehen metallisch. Es ist bedeckt mit einigen Flecken Eisenoxydhydrat, und mit gelben Theilen, die, zufolge einiger Versuche im Kleinen, eine aus der Zersetzung des Minerals entstandene Verbindung von Antimon- und Bleioxyd zu seyn scheint. Das Muttergestein ist Quarz und Eisenkies. Die Dichte = 5,97.

Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, dabei schweflige Sänze und weiße Dämpse von Antimonoxyd aushanchend, und auf der Kohle einen gelben Ring, die Anzeige von Blei, gebend. Arsenik lässt sich nicht darin entdecken. Salpetersäure greist es leicht an, und bildet einen Niederschlag von antimonsauren und antimonigsauren Bleioxyd. Concentrirte Salzsäure löst es beim Sieden vollständig, unter Entwicklung von Schweselwasserstoffgas und mit einem Rückstand von Quarz und Schweselkies. Die Lösung enthält nur Blei, Antimon, und etwas Kupser und Eisen.

Der Gang der Analyse war folgender. Das Mineral wurde kochend in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, von der Gangmasse abfiltrirt, eingeengt, mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in Ueberschuss gefällt, der Niederschlag, bestehend aus den Sulfüren von Blei, Kupfer und Eisen, noch einige Tage mit der Flüssigkeit in gelinder Wärme digerirt und dann abfiltrirt. Die klare,

das Antimon enthaltende Lösung wurde nun mit Essigsäure übersättigt und gekocht, das dadurch gefällte Schwefelantimon abfiltrirt, getrocknet und dann in concentrirter Salzsäure gelöst, was unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel geschah. Nun wurde die salzsaure Lösung mit Salpetersaure in Ueberschuss versetzt und zur Trockne verdampst, endlich die zurtickbleibende Antimonsäure geglühthaumssie in antimonige Säure zu verwandeln. Der aus den Sulfüren 1 von Blei, Kupfer und Eisen bestehende Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung eingetrocknet, und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei das Chlor-Die alkoholische Lüsung von Chlorblei zür#ckblieb. eisen und Chlorkupfer wurde eingetrocknet, der Rückstand in Wasser gelöst, aus der Lösung das Eisen durch einen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, und endlich die ammoniakalische Kupferlösung zur Trockne verdampft, wobei das Kupfer als Oxyd (?) zurückblieb. Zur Bestimmung des Schwesels wurde I Th. des sein gepülverten Minerals mit 3 Th. Salpeter und (um jede Verpuffung zu verhüten) 4 Th. kohlensauren Kalis geglüht, die Masse in Wasser eingerührt, die Lösung filtrirt, mit Salpetersaure übersättigt (wobei keine Antimonsaure niederfiel) und mit salzsaurem Baryt gefällt. Aus dem entstandenen, schweselsauren Baryt, ergab sich, der Schwesel, von welchem der aus der Gangart berrührende, da de ren Menge bekannt war, abgezogen wurde. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, mit Aetzammoniak ühersättigt, gab keinen Niederschlag, woraus auf Abwesenheit von Arsenik geschlossen wurde. Die im Wasser uplösliche Substanz, hauptsächlich aus antimonsaurem Bleioxyd bestehend, wurde kochend in concentrirter Salzsäure gelöst (wobei nichts zurückblieb) und wie vorhin durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak analysirt.

Auf diese Weise wurden als Bestandtheile des Minerals gefunden:

( , <b>i</b>	*	Nimme Sch	wefel auf;
Quarz	0,6		
Schwefelkies	<b>5,6</b> ,		,
Antimon	23,2	. ~_	8,68
Blei "	49,0	7,59	
Eisen /	1,1	0,65	8,44
Kupler	0,8	0,20	
Schwefel	16,9		: . ·
. *: .	97,2		17,12.

## Oder wenn man von der Gangmasse absieht:

me to a transfer of the second	Schwesel. Verhälmis	s.
"Schwefelantimon	<b>3</b> 5,0 9,51 <b>1</b>	
Schwefelblei	62,1 8,32	
Schwefeleisen	1,9 0,70 } 1	•
Schwefelkupfer	1,1 0,22	
1	00,1,	

#### Diess führt zur Formel:

SbS<sup>3</sup>+3(Pb., Fe, Cu)S

oder, abgesehen vom Eisen und Kupfer:

## ‴b Pb³

Dies Mineral scheint demnach eine neue Species auszumachen; es bildet ein Glied, und zwar das einsachste Glied, in der Reihe der schon bekannten Doppelsulfüre von ähnlicher Zusammensetzung. Man hat nämlich:

Spec. Gewicht.

Zinckenit = Sb Pb 5,31

Plagionit = Sb Pb

Jamesonit = Sb Pb

Federerz = Sb Pb

Neues Mineral = Sb Pb

Spec. Gewicht.

5,31

5,31

5,58

Figure 5,58

Figure 5,58

Figure 5,58

 Man vergleiche Ann. Bd. XXVIII S. 437, wo H. Rose die vollständige Reihe der hieher gehörigen Mineralien aufgestellt hat; auch Ann. Bd. XXXV S. 361. Das Mineral kommt an seinem Fundort in bedeutender Menge vor. Hr. B. glaubt daher, dass man den Regutlus, welchen man erhält, wenn man dasselbe röstet und,
darauf mit Kohle reducirt, oder wenn man es mit Eisen,
schmilzt, auf Schristmetall benutzen könne. Jener Regulus würde nämlich 69 Blei und 31 Antimon enthalten;
das Schristmetall besteht aus 76, Blei und 24 Antimon;
man braucht Ersterem also nur Antimon zu entziehen,
oder, beiser noch, Blei hinzuzufügen.

XVIII. Ueber die VV irkung der voltaschen Elektricität auf Alkohol, Aether und wäfsrige Lösungen; von Hrn. Arthur Connell. (Edinb. New philosoph. Journ. T. XIX p. 159) 1).

7. 5. 1.10 1.10

Zu der nachstehenden Untersuchung wurde ich veranlaßt durch die Beobachtung, daß eine Kleine Batterie'
von 50 Paaren zweizölliger Platten, mit Polen von Platinblech, bei Einwirkung auf Alkohol, welcher eine geninge Menge (z. B. 300) reinen Kalis aufgelöst enthielt,
offenbare Anzeigen einer Zersetzung gab, indem am negativen Pol eine Gasentwicklung stattfand, am positiven
aber keine. Diese Etfahrung erinnerte mich an die vor
wenigen Jahren vom Dr. Ritchie gemachte Angabe 2,
daß Alkohol, welcher keine Substanz gelöst enthält, am
negativen Pol einer kräftigen Batterie ein Gas liefere,
angeblich blildendes Gas, woraus dann Hr. Ritchie'
den Schluß zieht, der Alkohol sey in dieses Gas und in
Wasser zerlegt worden. Hierdurch wurde ich naturlich

<sup>1)</sup> Auszug aus einer ausführlichen, in den Verhandlungen der R. Edinburger Gesellschaft anthaltenen Abhandlung, die ich gleicher falls der Güte des Hrn. Verfassers verdanke,

<sup>2)</sup> Philosoph. Transact. f. 1882 p. 285.

auf die Vernuthung geleitet, es sey auch bei meinem Versuche ölbildendes Gas entwickelt worden; allein zie ich das Gas untersuchte, sowohl mittelst Chion als auch auf dem gewöhnlichen Wege im voltaschen Eudiometer, ergab es sich als Wasserstoffgas; welches, wenn es aus einem mit derultuft in Berührung gewesenen Alkohol aufgefangen worden; eine yeränderliche Beimengung von den Bestandtheilen der atmosphäriechen Luft enthielt, dagegen rein war, wenn den Alkohol zuvor im Vacuo der Luftpumpe gewesen und beim Versuche in eine Röhre eingeschlossen war. Wenn die Polbleche, wie im letzten Versuch, mit den Seiten paraflel neben einander gestellt wurden, steigerte sich die Menge des antweichenden Gases bedeutend.

Das Resultat blieb sich gleich, es mochte Alkohol von 0,83 oder 0,7928 specifischem Gewichte bei 66° F. angewandt werden. Als 1½ Drachmen vom letzteren Alkohol, welcher was Kali aufgelöst enthielt, in einer Röhre der Einwirkung von 72 Paaren vierzölliger Platten, deren Polbleche parallel dicht neben einander gestellt waren, ausgesetzt wurden, entwickelte der negative Pol in weniger als einer Viertelstunde ein Kubikzoll Wasserstoffgas, und innerhalb 2½ Stunden, vom Beginn, 2½ Kubikzoll. Dabei siedete der Alkohol, färbte sich durch Bildung einer harzigen Masse roth, und ließ kohlensaures Kali fallen.

res Kali fallen.

Kleine Mengen anderer in Alkohol löslicher Substanzen, als Chlorcalcium, salnetersaures Kali, Borsaure u. s. w. bewirkten ebenfalls eine Gasentwicklung, doch

eine schwächere.

Hierauf wurde gefunden das Alkohol vom specifischen Gewicht 0,7928 bei 66° F., welcher nichts gelöst enthielt, unter der Einwirkung einer Säule von 216 Paren vierzölliger Platten deren Platin Polbleche in einem Abstande von 20° bis 30° Zoll parallel neben einander standen, wie zuvor am negativen Pol ein Gas ausgab.

am poetiven aber keins. Diess Gas, welches zuweilen über Wasser, zuweilen über Quecksilber aufgefangen wurde, ergab sich bei mehrmaligen Versuchen als Wasserstoff, gemengt mit einer geringen Quantität gemeiner Luft, die aus der Flüssigkeit herstammte. Nach dieser Einwirkung fand sich dann im Alkohol eine geringe Spur von harziger Substanz.

Die Wirkung geringer Beimengungen fremder Stoffe besteht darin, dass sie das Leitungsvermögen der Flüssigkeit erhöhen, wie es die gesteigerte Wirkung auf das Galvanometer zeigte. Dadurch ist dann der elektrische Strom im Stande seine zersetzende Wirkung mit größer rer Leichtigkeit auszuüben.

Die Wirkung in den obigen Fällen besteht in det voltaschen Zersetzung ides Wassers, welches der Alkohol enthalt, und zwar, wenn er absolut ist, als Bestandtheil: der Wasserstoff wird dabei am negativen Pol ent? wiekelt, der Sanerstoff aber von der Flüssigkeit absorbirt und zur Bildung gewisser secundarer Substanzen verbraucht. Diese Ansicht wird gerechtfertigt erscheinen, wenn man sich erinnert, welche, große Verwandtschaft zum Sauerstoff von dem Alkohol oder seinen Bestandtheilen ausgeübt wird, unter welcher Mannigfaltigkeit von Umständen eine Oxydation des Alkohols zu Stande kommt, und wie verschiedenartige Producte dabei je nach dem Grade der Oxydation erzeugt werden. Bei der Essiggährung wird Sauerstoff absorbirt, und es werden Essigsäure und Wasser gebildet. Wenn Alkohol dem durch Schwefelsäure aus Manganbyperoxyd entwickelten Sauerstoff im Entstehungsaugenblick ausgesetzt wird, oder wenn eine Lösung von Kali in Alkohol Sauerstoff aus der Luft absorbirt, oder wenn Alkehol und Aether durch die Kraft des glühenden Platins oxydirt werden - so bildet sich, neben der Essigsäure, noch eine stärker oxydirte Säure, nämlich die Ameisensäure 1). Die Sauer-

<sup>1)</sup> Siebe Ann. Bd. XXXI S. 173.

stoffabsorption bei Einwirkung der voltaschen Elektrichtät auf den Alkohol ist ein analoger Vorgang. Wenn der Alkohol zien Kali gelöst enthält, so wird er, wie angegeben, durch Bildung einer harzigen Substanz geröthet und läst kohlensaures Kali fallen. Die Köhlensäure vertritt hier die Stelle der Ameisensäure und Essigsäure, welche in einer starken alkoholischen Kalilösung bei Zutritt der Luft gebildet werden, und zwar bekanntlich ebenfalls unter Annahme einer rothen Farbe, in Folge der Erzeugung einer harzigen Masse. Die Bildung von Kohlensäure deutet auf eine stärkere Oxydation, und sie wird demgemäs bei der voltaschen Action auch nur bemerkt, wenn die disponirende Verwandtschaft des Kalis mit in's Spiel kommt und die Elektricität eine kräftige ist.

Neben dem Gas am negativen Pol liefs sich auch unter gewissen Umständen am positiven ein Gas hervorrufen, z. B. bei Verdünnung des Alkohols durch ein gleiches Volum Wasser oder bei Auflösung von 1 kalie Kalien Alkohol von 0,840 spec. Gew., oder auch bei Umkehrung der Batterie, nachdem sie eine Zeit lang gewirkt hatte, oder durch Anstellung des Versuchs in Metallgefäsen, statt in Gefäsen von Glass oder Porcellan.

Säule aus dem Alkohol entwickelte Wasserstoff von dem im Alkohol enthaltenen Wasser herstamme, wurde ferner bestätigt, als ich denselben elektrischen Strom erstlich durch Alkohol leitete, der bei 60° F. 0,796; spec. Gewicht besafs und eine kleine Menge Kali gelöst entbielt, und dann durch Wasser, welches in einem Faraday'schen Volta Elektrometer befindlich war und eine gleiche Menge Kali enthielt; dabei entwickelte sich aus beiden negativen Polen eine gleiche Menge Gas, zum Beweise, dass in beiden Lösungen Wasser das Zersetzte war.

Es scheint mir ganz klar, dass in allen diesen Fällen der Wasserstoff aus dem zersetzten Wasser entsprang; allein eine Frage von einiger Wichtigkeit bleibt noch:

Gebört das so zersetzte Wasser zur Zusammensetzung des Alkohols, wenn man Alkohol von sehr geringem specifischen Gewicht angewandt hat? Wiewohl ganz allgemein angenommen wird, dass der Alkohol ein Hydrat sey, so ist diess doch bisher nur ein mehr oder weniger wahrscheinlicher theoretischer Schluss aus einem experimentellen Resultat als dieses selbst; allein, wenn gezeigt werden kann, dass Alkohol von so geringen specifischen Gewicht, dass wir ihn für absolut halten dürsen, noch Wasserstoff am negativen Pol ausgiebt, so glaube ich haben wir einen experimentellen Beweis, dass Wasser als solches zur Zusammensetzung des Alkohols gehört.

Der zu den vorhergehenden Versuchen augewandte Alkohol hatte meistens bei 66° F. das specifische Gewicht 0,7928, welches bei 60° F. dem spec. Gew. 0,795 und bei 68° F. oder 20° C. dem spec. Gew. 0,792 endwicht. Er war nach Hrn. Graham's Vorschrift enhalten durch vier- bis fünfwöchentliche Aufbewahrung in Vocuo der Luftpumpe neben Aetzkalk, der nach der ersten Woche erneut worden war. Durch abermaliges achtwöchentliches Stehenlassen gelang es einen Alkohol von 0,7928 bei 62° ½ F. zu erhalten, welcher bei 60° F. das spec. Gew. von 0,7938 und bei 29° C. das spec. Gew. 0,790: besätzen: würde.

Als dieser Alkohol in einer Röhre der Einwirkung einer Säule von 216 Paaren vierzölliger Platten ausgesetzt wurde, lieferte er am negativen Polblech, das von dem positiven nur the bis 10 Zoll entfernt stand, ehenfalls Gas, doch in geringerer Meuge als der Alkohol von 0,792 bei 20° C. Diese Verringerung rührte bloß daher, daß der erstere Alkohol ein geringeres Leitungsvermögen als der letztere besaß; denn als in dem Alkohol von 0,790 nur 1000 Kali aufgelöst ward, lieferte er verhältnifsmäßig eine bedeutende Menge Gas, und zwar schon durch die Wirkung von nur 72 Paanen vierzölli-

ger Platten; innerhalb zehn Minuten wurde nämlich ein halber Kubikzoll Gas aufgefangen, und dennoch dauerte die Gasentwicklung fort. Diefa Gas ergab sich bei Untersuchung wie vorhin als Wasserstoffgas. Selbat als nur worden kali in diesem Alkohol aufgelöst wurde, gab er woch eine beträchtliche Gasentwicklung, und vielleicht hätte die Verminderung des Kalis noch weiter getrieben werden können, ohne diese zu stören. Es kann daher, glaube ich, keinem vernünftigen Zweifel mehr unterliegen, dass Wasser als solches zur Zusammensetzung des Alkohols gehöre.

Reiner, über Chlorcalcium rectificirter Aether wurde der Wirkung von 216 Paaren vierzölliger Platten ansgesetzt, jedoch ohne die geringste Anzeige von Zersetzung oder Wirkung auf ein Galvanometer, bestehend aus einer einfachen Magnetnadel von sieben Zoll Länge, inmitten von dreißig Windungen eines isolirten Kupferdrahts. Auch wurde derselbe nicht zersetzt, wenn er Quecksiberchlorid, Platinchlorid oder Chromsäure enthielt. Ich halte mich daher zu dem Schluß berechtigt, daß Aether kein Wasser als Bestandtheil enthalte.

Angenommen, es sey bewiesen, das der Alkohol Wasser als Bestandtheil entladte, der Aether aber nicht, scheint die wahrscheinlichste Ansicht die zu seyn, das der Alkohol, wie Liebig voraussetzt, ein Aetherhydist ist; allein die Wirkungslosigkeit der Säule auf den Aether scheint mir Liebig's Ansicht, dass diese Flüssigkeit des Oxyd eines unbekannten Radicales sey, nicht zu begiestigen, weil man nach dieser Ansicht glauben sollte, sie entiste durch die voltasche Krast in ihre elektropositiven und elektronegativen Bestandtheile zerlegt werden.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurde ich darauf geführt, Faraday's Gesetz von der festen Wirkung des elektrischen Stroms, in so weit es Lösungen betrifft, experimentell zu prüfen, und ich fand es beim Wasser vollkommen bestätigt, wie es sich durch die constante Menge des entwickelten Wasserstoffs ergab, wenn verschiedene Lösungen von Säuren, Alkalien und Salaen mittelst Hindurchleitung eines und desselben elektrischen Stroms mit einander verglichen worden. Ich gebe jedoch zu, dass in Lösungen von Wasserstoffsäuren die Säure nicht zersetzt wird, sondern dass diese Fälle nur Beispiele von der festen Zersetzung des Wassers sind. Die verdünnte Wasserstoffsäure wurde in eine mit dem negativen Pol der Batterie verbundene Röhre gebracht, und Wasser, rein oder durch Schweselsäure gesäuert, in eine' andere Röhre, die mit dem positiven Pol in Verbindung stand; die beiden Flüssigkeiten waren durch angeseuchteten Asbest verbunden. Unter diesen Umständen wurden Sauerstoff und Wasserstoff an beiden Polen entwickelt, doch in keiner Flüseigkeit Jod oder Chlor am positiven Pol; und erst nach einer langen Zeit, wenn von der Wasserstoffsäure selbst ein Wenig in die positive Flüssigkeit übergegangen war, erschien durch eine secundare Wirkung Chlor oder Jod in sehr geringer Menge. Wenn andererseits die Batterie umgekehrt, namlich die Wasserstoffsäure positiv und das Wasser negativ gemacht wurde, entwickelte sich kein Sauerstoff mehr. und das Chlor oder Jod erschien sogleich als secundares Product. Analoge Versuche zeigten, dass die Zersetzung aufgelöster Haloïdsalze eine secundare Wirkung ist. Ueber trockne und geschmolzene Substanzen habe ich in der Absicht, dabei das Gesetz der festen Wirkung des elektrischen Stroms zu prüfen, keine Versuche gemacht, doch führen mehre von Dr. Faraday's Versuchen sicherlich zu diesem Gesetz 1).

<sup>1)</sup> In Bezug auf die Galvanisirungen des Alkohols und Acthers erlauben wir uns hier an die ähnlichen, jedoch nach anderer Richtung hin verfolgten Versuche des Hrn. Lüdersdorff (Annal., Bd. XIX S. 77) zu erinnern.

XIX. Ueber das Milchigwerden der arsenigen Säure.

Es ist bekannt, dass die glasartige arsenige Säure bei längerer Aufbewahrung nach und nach von selbst porcellanartig wird, ohne dabei eine Gewichtszunahme zu erleiden. Unter den im Handel vorkommenden Stücken der arsenigen Säure findet man am häufigsten solche, welche beim Zerschlagen in der Mitte einen glasartigen Kern zeigen, während das Uebrige in die porcellanartige Modiffication verwandelt ist. Hr. Dr. Christison, Professor der Materia medica an der Universität zu Edinburgh, hat ein solches Stück in einem verschlossenen Glase unter destillirtem Wasser aufbewahrt, und dabei die interessante Bemerkung gemacht, dass durch Wasser die fernere Verwandlung der glasartigen Säure vollständig verhindert wird. Wenigstens hat derselbe nach Verlauf von sechs Jahren durchaus keine Verminderung des glasartigen und Vermehrung des porcellanartigen Theils der Säure bemerken können.

XX. Ueber die Erscheinungen und Producte einer schwachen Verbrennung; von Hrn. C. J. B. VVilliams M. Dr.

<sup>(</sup>Abrils einer vor der Versammlung britischer Naturforscher zu Edinburg 1834 gelesenen Abhandlung. Aus dem Report of the fourth Meeting of the british Association for the advancement of Science (London 1835) p. 588.)

Wenn man ein Talglicht im Dunkeln auslöscht, so daß kein Funke daran bleibt, so erblickt man noch auf einige Augenblicke ein schwaches Leuchten des Dochtes.

Wenn man ferner Wachs oder Talg auf ein sehr heißes. aber im Dunkeln nicht mehr leuchtendes Eisen streicht, so enscheint über demselben ein blassblaues Licht, das, wenn die Hitze des Eisens dem Glühen sehr nahe kommt, die Form einer leckenden Flamme annimmt. Eben so. nur dem Grade nach verschieden, verhalten sich alle thierischen und-pslänzlichen Oele, ferner Harze, Lack, Kautschuck, Baumwolle, Hanf, Leinen, Papier, Stärkmehl, Gummi, Seide, Wolle, Leder, Haare, Federn, kurz fast alle verbrennlichen Stoffe, selbst flüchtige, wie Kampher, auch Gase, z. B. ölbildendes Gas, wenn man das heiße Eisen dicht darüber hält. Diese und ähnliche Erscheinungen hatte der Verfasser vor etwa 12 Jahren in den Annals of Philosophy (Juli 1823) bekannt gemacht, als er neuerlich ersuhr, dass dieselben bereits i. J. 1798 von Wedgewood in den Philosoph. Transact. beschrieben worden sind. Der Umstand, dass W. diess Leuchten von einer Phosphorenz ableitet, gab ihm indess Veranlassung seine früheren Versuche über diesen Gegenstand wieder aufzunehmen. Dabei hat er als Hauptresultat gekinden, dass diess Leuchten, obwohl es in seinem Aeussern so sehr von der gewöhnlichen Entstammung verschieden ist, und bei Steigerung der Wärme nicht allmälig, sondern plötzlich und mit einer Art von Verpuffung in dieselbe übergeht, doch nichts anderes ist als eine schwache Verbrennung. Der Beweis ergab sich daraus, dass Wachs und Talg, bei Ausschluss der Lust erhitzt. nicht jenen schwach leuchtenden Rauch lieserten, dass dagegen jener Rauch, der aus dem in einem Löffel erwärmten Wachs ausstieg, in eine Flamme ausbrach, als man ihn in Sauerstoffgas versetzte.

Am reichlichsten entwickelten jenen leuchtenden Rauch: Wachs, thierische Oele, Haare, Seide, Wolle, feines weises Papier, Baumwollenzeug, Aetherdampf, ölbildendes Gas und Schwofel; Papier, Talg und Kakaobutter entwickelten ihn im Dunkeln bei etwa 300° F., Wachs da-

gegen erst bei 490° F., und diess ist, nach Hrn. W. der Grund, weshalb Wachslichte mit schwachem oder keinem Geruch verbrennen, während bei Talglichten, das Talg in der Nähe des Dochtes hinreichend erhitzt wird, um die unvollkommene Verbrennung zu erleiden, die des unaugenehmen Geruch eines nicht völlig ausgelöschten Lichts erzeugt. Der zu dieser schwachen Verbrennung ersorderliche Hitzgrad kann daraus abgenommen werden, das, sobald Oele oder andere zusammengesetzte Inslamabilien im Hellen einen Rauch geben, sie im Dunkeln leuchten. Talg oder Oel, das bis zum Sieden an der Lust erhitzt wird, erleidet also eine wirkliche Verbrennung.

Auch einige Metalle zeigen das Phänomen der schwachen Verbrennung, doch dauert es, wegen Bildung einer Oxydkruste, meistens nur kurze Zeit. Frische Feilspäne von Zink, Eisen, Kobalt, Antimon, Wolfram, Kupfer werden momentan leuchtend, wenn man sie auf ein unterbalb der Rothgluth erhitztes Eisen schüttet.

Bemerkenswerth ist das Licht dieser schwachen Verbrennung; es hat eine blas oder bläulich weisse Farbe. Nun fragt sich, was constituirt dieses Licht? Das der gewöhnlichen Flamme besteht, wie man annimmt, aus Theilchen des verbrennenden Körpers oder dessen Products im Zustande des Glühens. H. Davy dehnt diese Meinung sogar auf die langsame Verbrennung des Phosphors aus, indem er die Schwäche der Hitze von der nngemeinen Zartheit der dabei weissglühenden Phosphorsäuretheilchen ableitet. Hr. W. glaubt/ indess, wenn dem so wäre, müsste die Flamme eine rothe Farbe haben, als Resultat der Erkaltung dieser Theilchen auf den Grad der Rothgluth. Bei den gewöhnlichen Flammen ist diese Farbe häufig, besonders im Tageslicht, alkein nie sah Hr. W. dieselbe ber der schwachen Verbrennung. ringste Grad von leuchtender Hitze wird für roth ausgegegeben, und es ist der, welchen die Künstler kirschroth nennen. Wenn man indess ein rothglühendes Eisen im DunDunkeln erkalten lässt, so sindet man, dass es, bevores zu leuchten aushört, sein rothes Licht gänzlich verliert und blass oder milchig weiss erscheint. Diess, obwohl schwächer, ist genau die Farbe der schwachen Verbrennung.

Der Verfasser schreitet nun zu einem kurzen Vergleich zwischen den Producten der schwachen Verbrennung 1) und denen der Gährung und Fäulnis, bei welcher Gelegenheit er eines neuen Processes zur schnellen Bereitung des Essigs erwähnt. Es wird nämlich ein Aufgus von Malz durch einen mit Reisbündeln gefüllten Raum tröpfeln gelassen, so dass die Lust freien Zutritt zu den Zwischenräumen hat. Dabei kommt das, was oben als kalte Würze (cold-wort) ausgegossen wird, im Lause einer Stunde unten als heißer Essig an. (?)

XXI. Ueber das Benzoyl und das Benzimid; con Hrn. A. Laurent. (Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 397.)

Durch eine merkwürdige Arbeit über die Benzoësäure sind die HH. Liebig und Wöhler dahin geführt, ein Radical, Benzoyl genannt, von der Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> anzunehmen und einige seiner Verbindungen kennen zu lehren, z. B. die mit Wasserstoff, das Bittermandelöl, die mit Sauerstoff, die Benzoësäure, die mit Chlor, das Chlorbenzoyl; allein es isolirt darzustellen ist ihnen noch nicht gelungen <sup>2</sup>).

<sup>1)</sup> Zu bedauern ist, dass der Versasser das Product dieser schwachen Vesbrennung nicht bei irgend einem Körper, z. B. beim Schwesel, näher untersucht hat. Frühere, von H. Rose beim Verbrennen des Phosphors in Chlorgas gemachte Ersahrungen (Ann. Bd. VIII S. 193) könnten vermuthen lassen, dass dabei keine schweslige Säure gebildet werde.

Annal, Bd. XXVI S. 325 und 465.
 Poggendorff's Annal: Bd. XXXVI.

Bei Untersuchung einer harzigen Substanz, die Hr. E. Laugier bei Destillation des Bittermandelöls erhalten und mir gesandt hatte, fand ich neue Verbindungen des Benzoyls, mittelst deren es mir gelungen ist, diess Diese harzige Substanz wurde nur Radical zu isoliren. ein einziges Mal erhalten, und zwar in der Vorlage, als man bei der Rectification von Bittermandelöl Brunnenwasser statt des Seinewasser anwandte. Sie enthält wenigstens drei verschiedene Substanzen, nämlich ein Oel, welches Bittermandelöl einschließt, Benzoin, und einen krystallisirten Körper, den ich Benzimid nenne. Behandelt man diese Substanz mit etwas siedendem Alkohol, so löst sich das Oel und das Benzoin. Beim Erkalten lässt die Lösung etwas Benzimid fallen; man filtrirt, engt die Lösung ein, dabei krystallisirt das Benzoin und das Oel bleibt zum Theil in der Flüssigkeit. Das Benzimid und den Rückstand behandelt man mit so viel siedendem Alkohol, um Alles zu lösen; beim Erkalten erhält man weiße Nadeln, bestehend aus mikroskopischen Krystallen vom Benzimid. Man könnte auch die harzige Substanz mit etwas Aether behandeln, wodurch sich das Oel und etwas Benzoin lösen würden, und dann auf den Rückstand so viel Alkohol schütten, um Alles beim Sieden zu lösen. Das Benzimid wurde zuerst krystallisiren, darauf Durch abermalige Krystallisation reinigt das Benzoin. man beide Substanzen.

### Benzimid.

Es ist eine weisse, geruchlose, flockige, ungemein leichte und etwas perlmutterartig glänzende Masse, die aus kleinen Nadeln und Lamellen besteht. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, dagegen etwas mehr, wie es scheint, in Holzgeist. In einem Uhrglase erhitzt schmilzt sie und versliegt dann unzersetzt; beim Erkalten erstarrt sie, bei 167° C., zu einer aus kleinen gestrahlten Warzen bestehenden Masse. Bringt man Feuer an ihren Dampf, so entzündet sich

dieser, und fährt fort mit rother, russender Flamme zu brennen, während ein braunschwarzer Rückstand bleibt.

Von concentrirter und heißer Salpetersäure wird sie leicht und ohne Entwicklung rother Dämpfe aufgelöst; Ammoniak und Wasser fällen diese Auflösung nicht. Mischt man sie mit etwas Alkohol und Salpetersäure, und erhitzt darauf, so entwickeln sich rothe Dämpfe, und nach einigen Augenblicken sammelt sich auf der Oberfläche der Säure ein farbloses Oel. Dieß Oel ist schwerer als Wasser; mit Kalilösung erhitzt, entwickelt sich daraus ein Dampf, der wie Alkohol brennt, und man erhält ein Salz, welches bei Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure, Benzoesäure fallen läßt. Dieß Oel ist also Benzoeäther. Die Salpetersäure, inmitten welcher derselbe sich gebildet hat, giebt Ammoniak aus, wenn man sie mit Kali erhitzt.

Siedende Chlorwasserstoffsäure löst das Benzimid, und die Lösung wird weder von Ammoniak noch von Wasser gefällt.

Nordhäuser Vitriolöl löst in der Kälte das Benzimid, und nimmt dabei eine schöne dunkel indigblaue Farbe an. Wenn aber diese Farbe erscheinen soll, muß das Benzimid vollkommen trocken seyn; bei Gegenwart von Feuchtigkeit geht die Farbe in's dunkel Smaragdgrüne und dann in's Gelbe über. Erhitzt man das Benzimid mit gewöhnlicher Schwefelsäure in einer Röhre, so erhältman ein sehr schönes Grün, welches bald gelb und darauf schwarz wird; alsdann sublimirt sich Benzoësäure.

0,377 Grm. Benzimid enalysirt, gaben 1,057 Kohlensäure =0,29228 Kohlenstoff, und 0,168 Wasser =0,01685 Wasserstoff. Das Fehlende 0,06612 wurde als Sauerstoff und Stickstoff angesehen. Der Stickstoff wurde auch durch eine zweite Analyse direct bestimmt, aber in Ermanglung der dazu erforderlichen Instrumente nur annähernd, zu etwa 7 Procent. Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

Digitized by Google

	•	Gefunden.	Berechnet.
C	1069,88	74,99	74,86
H.,	68,64	4,80	4,94
0,	200,00	14,02	13,20
N	88,51	6,19	7,00
	1427,03	100,00	100,00.

Das Benzimid kann angesehen werden als saures benzoësaures Ammoniak, welches zwei Atome Wasser verloren hat, als:

$$2C_{14}H_{10}O_{3}+H_{6}N_{2}-2H_{2}O$$
  
 $C_{14}H_{10}O_{2}+HN,$ 

oder als:

d. h. als ein Atom Benzoyl, verbunden mit einem neuen Amid oder Imid, welches weniger Wasserstoff als das

gewöhnliche Amid enthält.

Die Bildung von Benzoësäure und Ammoniak ist hienach leicht zu begreifen. Sie geschieht bei Erhitzung von Benzimid mit Schwefelsäure oder Kali, in Folge der Zersetzung von einem Atome Wasser, wie folgt:

1) durch Schwefelsäure

$$(C_{14}H_{10}O_{2}+HN)+H_{2}O+\frac{1}{2}SO_{3}=\frac{1}{2}(SO_{3}+H_{6}N_{2}) +C_{14}H_{10}O_{3}$$

2) durch Kali

$$(C_{14}H_{10}O_{2}+HN)+(H_{2}O+KO)=(C_{14}H_{10}O_{3}+KO)+H_{3}N$$

3) durch Salpetersäure und Alkohol

$$(C_{14}H_{10}O_{2}+HN+\frac{1}{2}N_{2}O_{6})+(H_{8}C_{4}+H_{4}O_{2})= (C_{14}H_{10}O_{3}+H_{8}C_{4}+H_{2}O)+\frac{1}{2}(N_{2}O_{6}+H_{6}N_{2})$$

# Benzoëäther

Die HH. Wöhler und Liebig haben eine ähnliche Verbindung, das Benzamid, kennen gelehrt; allein diese entspricht dem neutralen benzoësauren Ammoniak. Die Benzoësäure ist also bis jetzt die einzige Säure, die Ohne Zweifel darf man aus dieser zwei Amide liefert. Thatsache die Folgerung herleiten: dass die Ammoniaksalze zweierlei Amide liefern können, die einen, wie das Oxamid, Benzamid, enthalten einfachen Stickwasserstoff H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, und entsprechen den neutralen Salzen; die anderen dagegen, wie das Succinimid und Benzimid, enthalten Doppel-Stickwasserstoff, HN, und entsprechen den sauren Salzen.

#### Benzoin.

Man hat es schon im Bittermandelöl aufgefunden, und erhält es leicht, wenn man dieses Oel mit Kali in Berührung bringt. Das von mir erhaltene schmolz bei 112° statt bei 120° C., wie das durch Kali bereitete. Diese Verschiedenheit entspringt vermuthlich aus der Beimengung von etwas Oel, von dem ich das meinige, da ich zu wenig besas, nicht vollständig reinigen konnte.

0,450 Grm. dieses Benzoins gaben 1,280 Kohlensäure (=0,35395 Kohle) und 0,234 Wasser (=0,02597 Wasserstoff); die fehlenden 0,07010 würden Sauerstoff

seyn. Hienach hat man:

C <sub>14</sub>	1069,88	Berechnet. 79.4	Gefunden. 78,652
H <sub>1</sub> ,	75,00 200.00	5,6 15,0	5,772 <sup>(</sup> 15,577
- 2	1344,88	100,0	100,000.

Zahlen, welche mit den von HH. Liebig und Wöhler gegebenen übereinstimmen und bestätigen, dass dieser Körper isomer ist mit dem Benzoylwasserstoff.

## Benzoyl.

Um zu erfahren, ob das Benzoin vom Benzoylwasserstoff durch eine Anordnung der Atome oder durch die Verdichtung derselben, d. h. durch das Sättigungsvermögen, verschieden sey, liefs ich in dasselbe, während es fortwährend in Schmelzung erhalten wurde, Chlorgas einströmen. Dabei bildeten sich Chlorwasserstoffsäure und ein neuer Körper, das Benzoyl. Um diefs zu reinigen, löste ich es in Alkohol und liefs es krystallisiren.

Seine Eigenschaften sind folgende. Es ist gelblich, vielleicht farblos, ohne Geruch und Geschmack, schmelzbar, dabei unzersetzt versliegend, und beim Erkalten zwischen 90° und 92° C. zu einer festen fasrigen Masse gestehend, unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol und Aether. Aus diesen Flüssigkeiten krystallisirt es bei freiwilliger Abdampfung in schönen regelmäsig sechsseitigen Prismen von 120°, die mit drei fünseckigen End-

flächen versehen eind, und also zum rhomboëdalischen Systeme gehören. Sie haben einen glasartigen Bruch und knirsehen unangenehm zwischen den Zähnen, ähnlich wie es beim Schwefel der Fall ist. Einige haben sonderbarerweise in Richtung ihrer Axe ein polyëdrisches Loch, dessen Seiten den Seiten der Prismen parallel sind 1).

Als einige Centigrammen dieses Körpers mit Salpetersäure behandelt wurden, sammelte derselbe sich auf der Obersläche der Säure in Gestalt eines Oeltropsens, welcher eine Viertelstunde nach dem Erkalten stüssig blieb, als ich ihn aber abnehmen wollte, um ihn zu untersuchen, plötzlich, ohne sonstige Veränderung, erstarrte. Es ist merkwürdig, dass ein Körper, der bei 92° C. plötzlich erstarrt, in kleiner Menge bis 20° oder 25° stüssig bleiben kann. Dasselbe habe ich bei dem Nitronaphthalas gesehen; allein der Unterschied in der Zeit und der Temperatur ist dort nicht so groß. Auf einem Platinblech erhitzt, entzündet er sich und brennt allein sort mit rother und rußender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Von Schwefelsäure wird er in der Hitze gelöst, und vom Wasser aus dieser Lösung niedergeschlagen. Kalium erhitzt, schmilzt er, und verändert sich dabei ein wenig, wie es scheint; verstärkt man die Hitze, so entwickelt sich Licht, begleitet von einem violetten Dampf und einer Ablagerung von Kohle. Durch eine Lösung von Kali in Wasser wird es beim Sieden nicht verändert; bedient man sich aber einer alkoholischen Lösung, 80 nimmt diese die Farbe der Lackmustinktur an, welche indess bei fortgesetztem Kochen verschwindet. geschüttetes Wasser fällt alsdann nichts. Dampft man die Lösung zur Trockne ab, so bekommt man ein Salz, welches sich in einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure mit einer sehr schönen, dem Karmin 20 vergleichenden Farbe löst. Verdünnt man die Säure mit etwas Wasser, so verschwindet die Farbe, und es sammelt sich auf der Flüssigkeit ein farbloses Oel, wel-

<sup>1)</sup> Seitdem habe ich dasselbe an Salpeterkrystallen heobachtet, die bei der Bereitung von saurem chromsauren Kali gewonnen waren. Die Löcher waren mit der Flüssigkeit gefüllt, aus welcher sich die Krystalle gebildet hatten. Ich erinnere mich auch unter einer Masse von Schlacken aus Freiberg hohle aechaseitige Prismen von Schwefelzinkoryd gesehen zu haben.

ches bald krystallisirt. Es ist diese krystallinische Masse, welche durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure rosenroth wird. Schon durch Erhitzung für sich wird sie gleichfalls rosenroth, darauf bräunt und zersetzt sie sich.

Um mich zu versichern, dass das Benzoyl kein Chlor enthalte, lies ich es über glühenden Kalk hinwegstreichen. Dabei bildete sich kohlensaurer Kalk, ein leichter Absatz von Kohle, und eine ölige Substanz, die entwich. Der Kalk, in Salpetersäure gelöst, ward nicht von Silberlösung gefällt.

I. 0,5 Grm. Benzoyl analysirt, gaben 1,458 Kohlensäure (=0,402150 Kohle) und 0,221 Wasser (=0,024531 Wasserstoff); die fehlenden 0,073319 wären also Sauerstoff.

H. 0,5 Grm. gaben 1,461 Kohlensäure (=0,40397 Kohle)und 0,221 Wasser (=0,02386 Wasserstoff); das Fehlende (Sauerstoff) =0,07217.

Diess giebt die Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
•	•	•	I.	II.
$\mathbf{C}_{14}$	1069,88	80,32	80,43	80,79
H	<b>62</b> ,40	4,68	4,91	4,77
$\mathbf{O}_{2}^{T}$	200,00	15,00	15,66	14,44
	1332,28	100,00	100,00	100,00

was die des Benzoyls ist.

Da hier das Chlor dem Benzoin zwei Atome Wasserstoff ohne Ersatz (d. h. ohne das Chlor dasur eintritt) fortnimmt, so mitssen in diesem Körper (dem Benzoin) die Atome anders geordnet seyn als in dem Benzoylwasserstoff; und wenn man die beiden folgenden Gesetze, welche Hr. Dumas in seiner Substitutionstheorie aufgestellt hat, anwendet, wird es leicht, diese Anordnong zu errathen.

 Wenn ein wasserstoffhaltiger K\u00fcrper der Wirkung des Chlors ausgesetzt wird, nimmt er f\u00fcr jedes ver-

lorene Atom Wasserstoff ein Atom Chlor auf.

2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Wasser einschließt, verliert dieser seinen Wasserstoff, ohne daß derselbe durch Etwas ersetzt wird.

Da nun das Benzoin zwei Atome Wasserstoff ohne Ersatz verliert, muss dieser darin im Zustande von Was-

ser, verbunden mit einem neuen Radical C14 H10 O vor-

handen seyn.

Folgende beide Gleichungen zeigen, welche Wirkung das Chlor auf das Benzoin und den Benzoylwasserstoff ausübt:

Benzoylwasserstoff Chlorbenzoyl
$$(C_{14}H_{10}O_{2}+H_{2})+Cl_{4}=(C_{14}H_{10}O_{2}+Cl_{2})+H_{2}Cl_{2}$$
Benzoin Benzoyl
$$(C_{14}H_{10}O+H_{2}O)+Cl_{2}=(C_{14}H_{10}O+O)+H_{2}Cl_{2}.$$

Daraus könnte man schließen, daß der von mir erhaltene Körper nicht Benzoyl sey, sondern sein Isomeres, und daß er durch die Formel

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O+O

vorgestellt werden müsse. Allein nichts hindert den Sauerstoff des Wassers in das Radical überzugehen, da man weiß, daß das Benzoin, mit Kali behandelt, Benzoesaure liefert.

Es fehlen mir Nachweisungen, um die Entstehung des Benzimids und Benzoins bei der Bereitung des Bittermandelöls zu erklären. Die folgende Gleichung zeigt, dass man sich das letztere denken kann als eine Verbindung von Benzoin, Benzimid und Kohlenwasserstoff, welcher letzterer in den Zustand von Alkohol oder Benzoësther übergehen oder auch entweichen könnte:

Bittermandelöl 1)
$$2(C_{14}H_{12}O_{2}+\frac{1}{2}CNH)=(C_{14}H_{10}O_{2}+H_{2})$$
Benzimid
$$+(C_{14}H_{10}O_{2}+HN)+CH_{2};$$

allein nichts beweist, dass dem so sey, und man begreift nicht, wie ein mit schweselsaurem oder kohlensauren Kalk beladenes Wasser diese Umwandlung hervorzurusen vermag.

1) Man sieht Hr. L. betrachtete hier das Bittermandelöl als eine Verbindung von Benzoylwasserstoff mit Cyanwasserstoffsäure.

# BAND XXXVI.

I. Zehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Hrn. Michael Faraday.

(Uebersandt vom Hrn. Versasser in einem besonderen Abzuge, aus den Philosoph. Transact. f. 1835, pt. II. — Mit dieser Abhandlung werden die Untersuchungen des Hrn. Versassers im Gebiete der Elektricitätslehre für längere Zeit geschlossen seyn. Zur Erleichterung des Nachschlagens geben wir daher hier nochmals die Citate zu der ganzen Sammlung von Aufsätzen. Die neunte Reihe findet sich in dies. Ann. Bd. XXXV S. 413, die achte Bd. XXXV S. 1 und 222, die siebente Bd. XXXIII S. 301. 433. 481, die sechste Bd. XXXIII S. 149, die fünste Bd. XXXII S. 401, die vierte Bd. XXXI S. 225, die dritte Bd. XXIX S. 274 und 365, die zweite Bd. XXV S. 142 und die erste ebendaselbst S. 91.)

voltaschen Trogapparat practisch zu untersuchen, in der Absicht die Construction und den Gebrauch desselben zu verbessern, und wiewohl ich nicht behaupte, dass die Resultate die Wichtigkeit der Entdeckung eines neuen Gesetzes besitzen, so glaube ich doch, dass sie einigen Werth haben, und deshalb, in Verbindung mit den früheren Aussätzen, von der K. Gesellschaft beachtet zu werden verdienen.

§. 16. Ueber eine verbesserte Form der voltaschen Batterie.

1120) In einer einsachen voltaschen Kette (und auch in einer Batterie) zerfallen die chemischen Kräfte, welche das Instrument während seiner Thätigkeit entwickelt, tiberhaupt in zwei Theile. Der eine derselben äufsert sich örtlich, der andere aber wird im Kreise herum-

33

geführt (947. 966); der letztere macht den elektrischen Strom des Instrumentes aus, während der erste ganz verloren geht oder zerstört wird. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Krafttheilen kann durch Umstände bedeutend abgeändert werden. In einer nicht geschlossenen Batterie z. B. ist die gesammte Wirkung örtlich; bei einer Batterie von gewöhnlicher Construction ist, wenn ihre Enden in Verbindung stehen, ein großer Theil in Circulation; und bei einer vollkommenen Batterie, wie ich sie (1001) beschrieben habe, circulirt die gesammte chemische Kraft und wird zu Elektricität. Aus der Menge des von den Platten aufgelösten Zinks (865. 1126) und aus der Größe der in dem Volta-Elektrometer (711. 1126) oder sonst wo stattfindenden Zersetzung kann das Verhältnis zwischen der örtlichen und der übertragenen Wirkung, und damit auch die Wirksamkeit der voltaschen Batterie oder der an ihren Zinkplatten stattfindende Verlust an chemischer Kraft unter jeden Umständen genau ermittelt werden.

1121) Gonstruirt man eine voltasche Batterie aus Zink und Platin auf die Weise, dass das letztere Metall das erste umgiebt, wie in den Vorrichtungen mit doppelter Kupferplatte, und erregt man das Ganze durch verdünnte Schweselsäure, so sind keine isolirende Scheidewände von Glas, Porcellan oder Luft zwischen den benachbarten Platinflächen erforderlich; und vorausgesetzt, dass diese sich nicht metallisch berühren, wird dieselbe Säure, welche zwischen dem Zink und Platin die Batterie zur kräftigen Wirksamkeit auregt, zwischen den beiden Platinflächen weder eine Entladung der Elektricität, noch sonst eine Schwächung der Kraft des Troges veranlassen. Diess ist eine nothwendige Folge des Widerstandes, welchen, wie ich gezeigt habe, der Uebergang des Stroms an den Zersetzungsorten erleidet (1007. 1011): denn dieser Widerstand ist vollkommen im Stande den Strom zu hemmen und für die Elektricität der benachbarten Platten als eine Isolation zu wirken, in sofern der Strom, der zwischen diesen überzugehen sucht, niemals eine höhere Intensität besitzt, als die, welche aus der Wirkung eines einfachen Plattenpaars entspringt.

1122) Ist Kupfer das das Zink umgebende Metall, und ist Salpeter-Schwefelsäure die Säure (1020), so findet zwischen den benachbarten Kupferplatten eine schwache Entladung statt, vorausgesetzt, dass für die Circulation der Kräfte kein anderer Kanal geöffnet sey. Wenn aber ein solcher Kanal vorhanden ist, so wird die Rückladung, von der ich spreche, ungemein geschwächt, gemäß den Grundsätzen, die ich in der achten Reihe die ser Untersuchungen niedergelegt habe.

1123) Geleitet durch diese Grundsätze wurde ich zur Construction eines voltaschen Troges geführt, in welchem die Kupferplatten, die, wie in Wollaston's Construction, die Zinkplatten auf beiden Seiten umgaben, nicht weiter von einander getrennt waren, als durch einen Raum von Papierdicke, um den Metallcontact zu verhindern, und so ein compactes, kräftiges, ökonomisches und leicht zu gebrauchendes Instrument darzustellen. Später fand ich jedoch, dass dieser neue Trog im Wesentlichen derselbe sey, wie der, welcher vom Dr. Hare, Professor an der Universität in Pensylvanien, erfunden und heschrieben worden ist.

1124) Dr. Hare hat seinen Apparat ausführlich beschrieben 1). Die benachbarten Kupferplatten sind durch dünne Holzplatten getrennt, und die Säure wird, in Bezug auf die Platten, auf- und abgegossen mittelst der Viertel-Umdrehung einer Axe, an welcher sowohl der 7. Trog, der die Platten enthält, als ein anderer Trog, wel-

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Philosophical Magasine, 1824, Vol. LXIII p. 241, oder Silliman's Journal, Vol. VII. Man sehe auch den früheren Aufsatz des Dr. Hare in den Annals of Philosophy, 1821, Vol. I p. 329, in welchem er von der Unwesentlichkeit der Isolation zwischen den Kupferplatten spricht.

cher die Flüssigkeit aufnimmt, befestigt ist 1). Vorrichtung habe ich als die zweckmäsigste von allen gefunden, und deshalb angenommen. Meine Zinkplatten waren aus gewalztem Metall geschnitten, und hatten, nachdem sie an die Kupferplatten gelöthet waren, die in der Taf. VI Fig. 15 abgebildete Gestalt. Sie wurden sodann in die Form Fig. 16 gebogen, und darauf in den zu ihrer Aufnahme bestimmten Holzkasten gepackt, wo sie, wie in Fig. 17, angeordnet waren; kleine Korkscheiben hinderten die Zinkplatten an der Berührung der Kupferplatten, und dickes Papier (cartridge paper), einfach oder doppelt genommen, das zwischen die benachbarten Ku-, pferplatten gesteckt war, verhütete eben so deren unmit-Diese Einrichtung gewährt eine soltelbare Berührung. che Leichtigkeit in der Handhabung, dass ein Trog von vierzig Plattenpaaren innerhalb fünf Minuten aus einander genommen, und in einer halben Stunde wieder zusammengesetzt werden kann, und dabei hat die ganze Reihe nicht mehr als 15 Zoll in Länge.

1125) Dieser Trog von vierzig Paaren dreiquadratzölliger Platten wurde, in Bezug auf das Glühen eines Platindrahts, die Entladung zwischen Kohlenspitzen, den Schlag durch den menschlichen Körper u. s. w. verglichen mit vierzig Paaren vierzölliger Platten (mit doppetten Kupferplatten), die in einzelnen isolirten Porcellanzellen standen und mit einer eben so starken Säure geladen waren. In allen diesen Wirkungen schien der erste

<sup>1)</sup> Es sind nämlich zwei Tröge, der Länge nach, zusammengefügt, und zwar so, dass, wenn die VVände des einen vertical stehen, die des anderen horizontal liegen. Diese zusammengefügten Tröge drehen sich als Axe um die Linie, in welcher sie verbunden sind, und der eine von ihnen enthält die Platten. Steht dieser letztere senkrecht, so sind die Platten mit Säure umgeben; dreht maß ihn um 90°, ao fliesst die Säure in den zweiten Trog, und die Platten werden sämmtlich zu gleicher Zeit entblöst; beim Zerückdrehen um 90° werden sie eben so gleichzeitig wieder in die Säure versetzt.

Apparat dem letzteren vollkommen gleich zu seyn. Als ein zweiter Trog von der neuen Einrichtung, welcher zwanzig Paare vierzölliger Platten enthielt, verglichen wurde mit zwanzig Paaren vierzölliger Platten, die in Porcellantrögen durch eine Säure von gleicher Stärke erregt waren, schien der neue Trog den alten in Hervorbringung dieser Wirkungen, besonders im Glühen des Drahts, zu übertreffen.

1126) Bei diesen Versuchen nahm der neue Trog weit schneller an Krast ab als der von der alten Construction, und diess war eine nothwendige Folge von der geringeren Menge der zu seiner Ladung angewandten Säure; denn bei den vierzig Plattenpaaren von der neuen Construction wurde nur ein Siebentel von der Menge Säure angewandt, die zu den vierzig Paaren in den Porcellantrogen erforderlich war. Um daher die beiden Formen des voltaschen Troges in ihren Zersetzungskräften zu vergleichen und genauere Data über ihren relativen Werth zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt. Die Tröge wurden mit einer bekannten Menge Säure von bekannter Stärke geladen, und der elektrische Strom durch ein Volta-Elektrometer (711) geleitet, das Elektroden von 4 Zoll Länge und 2,3 Zoll Breite besaß, so dass es dem Strom einen möglichst geringen Widerstand entgegensetzte; die entwickelten Gase wurden aufgefangen und gemessen, und gaben so die Menge des zersetzten Wassers. Dann wurde das Ganze der angewandten Ladung zusammengemischt, und ein bekannter Theil davon analysirt, nämlich mit einem Uebeschuss von kohlensaurem Natron siedend gefällt, und der Niederschlag wohl gewaschen, getrocknet, geglüht und gewägt. Auf diese Weise wurde die Menge des oxydirten und von der Säure gelösten Metalls ausgemittelt, und der von je-der Zinkplatte oder von allen aufgelöste Theil konnte berechnet und mit der im Volta-Elektrometer zersetzten Menge Wasser verglichen werden. Um einen festen Vergleichpunkt zu haben, habe ich die Resnitate so reducirt, dass sie den Verlust der Platten in Zink-Aequivalenten gegen die im Volta-Elektrometer zersetzten Wasser-Aequivalente ausdrücken. Als Aequivalentzahl des Wassers habe ich 9 und als die des Zinks 32,5 genommen, auch habe ich vorausgesetzt, dass 100 Kubikzoll einer Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff aus der Zersetzung von 12,68 Gran Wasser entspringen.

1127) Drei Säuren wurden bei diesen Versuchen angewandt: Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure. Die Schwefelsäure war starkes Vitriolöl; ein Kubikzoll desselben entsprach 486 Gran Marmor. Die Salpetersäure war sehr nahe rein; ein Kubikzoll löste 150 Gran Marmor. Die Salzsäure war auch fast rein, und ein Kubikzoll löste 108 Gran Marmor. Alle diese drei Säuren wurden, dem Volume nach, mit Wasser vermischt; das Normalvolum war ein Kubikzoll.

1128) Ich bereitete eine Mischung aus 200 Theilen Wasser, 4,5 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Salpetersäure, und lud mit dieser meine beiden Batterien, bestehend die eine aus 40 Paaren dreizölliger Platten und die andere aus vier hinter einander aufgestellten Porcellantrögen, von denen jeder zehn Paare vierquadratzölliger Platten (die Kupserplatten doppelt so gross) enthielt. Batterien wurden nur abwechselnd angewandt, und jede derselben 20 bis 30 Minuten lang in Wirksamkeit erhalten, bis die Ladung beinahe erschöpft war; dabei wurde während der ganzen Zeit die Verbindung mit dem Volta-Elektrometer sorgfältig unterhalten und die Säure in den Trögen zuweilen durch einander gemischt. Auf diese Weise wirkte der erstere Trog so gut, dass für jedes in dem Volta-Elektrometer zersetzte Aequivalent Wasser nur 2 bis 2,5 Aequivalent Zink von jeder Platte aufgelöst wurden. Bei vier Versuchen betrug das Mittel für jede Platte 2,21 und für die gesammte Batterie 88,4 Aequivalente. Bei den Versuchen mit den Porcellantrögen betrug der Verbrauch an jeder Platte 3,54 und in der gesammten Batterie 141,6 Aequivalente. In einer vollkommenen voltaschen Batterie von vierzig Plattenpaaren (991. 1001) würde der Verbrauch an jeder Platte nur ein Aequivalent, also in der ganzen Batterie vierzig Aequivalente betragen haben.

1129) Aehnliche Versuche wurden mit zwei voltaschen Batterien angestellt, von denen die eine 20 Paare vierzölliger Platten in der (1124) beschriebenen Anordnung und die andere 20 Paare vierzölliger Platten in Porcellantrögen enthielt. Bei der ersteren betrug im Mittel aus fünf Versuchen der Verbrauch 3,7 Aequivalente für jede Platte oder 74 für die ganze Batterie; bei der zweiten aber, im Mittel aus drei Versuchen, 5,5 Aequivalente für jede Platte und 110 für die ganze Batterie. Zwei Versuche, die sehr stark gegen die Porcellantröge sprachen, wurden hiebei unberücksichtigt gelassen, da vermuthlich ein unbekannter störender Einfluß zufällig wirkte. Bei allen Versuchen wurde sorgfältig darauf gesehen, neue und alte Platten nicht mit einander zu vergleichen, indem daraus sehr große Fehler entsprungen seyn würden (1146).

1130) Als zehn Plattenpaare von der neuen Einrichtung angewandt wurden, betrug der Zinkverbrauch an jeder Platte 6,76 Aequivalente oder an sämmtlichen 67,6; bei zehn Plattenpaaren von gewöhnlicher Construction, in einem Porcellantrog, wurden im Mittel an jeder Platte 15,5 oder an sämmtlichen 155 Aequivalente oxydirt.

1131) Hienach kann kein Zweisel darüber bleiben, dass diese Form der voltaschen Batterie eben so gut und besser sey als die beste der bisher angewandten, namentlich als die mit Doppelplatten von Kupser und isolirten Zellen. Man ist daher der Isolation der Kupserplatten überhoben, und kann hauptsächlich dadurch anderweitige für die Praxis vortheilhaste Abänderungen mit der Construction des Troges vornehmen.

1132) Die Vortheile dieser Form des Troges sind zahlreich und groß. I. Ist sie ungemein gedrungen, denn 100 Plattenpaare erfordern nur einen Trog von drei Fuß Länge. II. Nach Hrn. Dr. Hare's Plan, den Trog sich auf Kupferzapfen drehen zu lassen, die auf kupfernen Stützen ruhen, gewähren die letzteren feste Enden, und diese habe ich sehr zweckmäßig gefunden mit zwei Quecksilbernäpfchen zu verbinden, die vor dem Instrument befestigt sind. Diese festen Enden gewähren den großen Vorzug, dass man den in Verbindung mit der Batterie zu gebrauchenden Apparat aufstellen kann, bevor die letztere in Wirksamkeit gesetzt ist. III. Der Trog ist mit Leichtigkeit in einem Augenblick zum Gebrauche fertig. indem ein einziger Krug (jug) verdünnter Säure zur Ladung von 100 Paaren vierzölfiger Platten IV. Lässt man den Trog eine Viertel-Umdrehung machen, so tritt er in Wirksamkeit, und man hat den großen . Vortheil, dass man bei dem Versuch die Wirkung des ersten Contacts zwischen Zink und Säure bekommt, welche doppelt und zuweilen dreimal sò groß ist als die, welche die Batterie eine oder ein Paar Minuten hernach hervorzubringen im Stande ist (1036. 1150). Wenn der Versuch beendet ist, kann die Säure auf einmal von den Platten abgegossen werden, so dass die Batterie im ungeschlossenen Zustande niemals einen Verlust ausgesetzt ist: die Säure und Zink werden nicht unnützerweise verbraucht, und überdiess wird die erstere dabei durch einander gemischt und gleichförmig gemacht, was die Resultate schr verstärkt (1039), und bewirkt, dass man, wenn man zu einem zweiten Versuche schreitet, wiederum die wichtige Wirkung des ersten Contacts bekommt. VI. Die Schonung des Zinks ist sehr groß. Nicht bloß dass das Zink, während der Schliessung der Kette, eine größere voltasche Wirkung ausübt (1128. 1129), wird auch alle die Zerstörung verhindert, die bei den gewöhnlichen Formen der Batterie zwischen den Versuchen stattfindet. Diese Schonung ist so beträchtlich, dass das Zink, meiner Schätzung nach, in der neuen Form der Batterie dreimal so wirksam ist als in den gewöhnlichen. VII. Diese Schonung des Zinks ist nicht bloss wichtig wegen der Kosten-Ersparung, sondern weil dadurch die Batterie viel leichter und handhablicher wird, und auch weil die Zinkund Kupserslächen bei der Construction der Batterie viel näher an einander gebracht werden können, und so bleiben, bis ersteres abgenutzt ist. Der letzte Vortheil ist sehr wichtig (1148). VIII. Da ferner, in Folge der Schonung, dünne Platten so viel leisten als dicke, so kann gewalztes Zink angewandt werden. Ich habe das gewalzte Zink immer wirksamer als das gegossene gefunden, was ich seiner größeren Reinheit zuschreibe (1144). IX. Ein anderer Vortheil entspringt aus der Ersparung an Säure, die immer der Verringerung des aufgelösten Zinks proportional geht. X. Die Säure wird viel leichter erschöpft, und ihre Menge ist so klein, dass man niemals Veranlassung hat, eine alte Ladung abermals zu gebrauchen. Solche alte Säure löst oft, während die Kette geschlossen ist, aus den mit ihr gemengten und vom Zink herstammenden schwarzen Flöckchen (verschiedenen Metallen. P.) Kupfer auf; allein jeder Kupfergehalt der Ladung schadet bedeutend, weil er, durch die örtliche Wirkung der Säure und des Zinks, sich auf das letztere niederzuschlagen und dessen voltasche Thätigkeit zu verringern sucht (1145). XI. Bei Anwendung einer richtigen Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure zur Ladung (1139) wird kein Gas aus den Trögen entwickelt, so dass man eine Batterie von mehren hundert Plattenpaaren ohne Unbequemlichkeit neben sich haben kann. XII. Wenn die Säure im Laufe der Versuche erschöpft wird, kann man sie mit der äußersten Leichtigkeit fortnehmen und durch frische ersetzen, und nach Beendigung der Versuche lassen sich eben so die Platten auch sehr leicht abwaschen.

1133) Es sind jedoch mit dieser Einrichtung auch einige Unbequemlichkeiten verknüpft, die ich noch nicht Zeit hatte zu beseitigen, die sich aber, wie ich glaube, doch endlich werden entfernen lassen. Eine derselben besteht in der außerordentlichen Schwierigkeit, einen hölzernen Trog für den Wechsel von Feucht und Trocken, dem das voltasche Instrument ausgesetzt ist, beständig wasserdicht zu machen. Um dieses Uebel zu heben, ist Hr. Neuman jetzt beschäftigt, sich Porcellantröge zu verschaffen. Der zweite Nachtheil besteht in einer Fällung des Kupfers auf die Zinkplatten; er scheint mir hauptsächlich daraus zu entspringen, dass die Papiere zwischen den Kupferplatten Säure zurückhalten, wenn der Trog geleert wird, und dass diese Säure durch langsame Einwirkung auf das Kupfer ein Salz bildet, welches sich allmälig mit der nächsten Ladung vermischt, und dann durch locale Action auf den Zinkplatten reducirt wird (1120); dadurch wird nun die Kraft der gesammten Batterie geschwächt. Ich glaube, dass wenn man die Kupferplatten an ihren Rändern durch Glasstreifen trennt, ihre Berührung hinreichend verhütet werde, und zwischen ihnen so viel Raum bleibe, dass man die Säure ausgiessen, abwaschen und so, nach Beendigung des Versuchs, aus jedem Theil des Trogs entfernen-kann.

1134) Die Vorzüglichkeit der nach diesen Plan von mir construirten Tröge glaube ich hängt zunächst und hauptsächlich von der größeren Nähe der Zink- und Kupferslächen ab (in meinen Trögen beträgt ihr Abstand nur ein Zehntel Zoll) (1148), und dann von den Vorzügen des gewalzten Zinks vor dem gegossenen, die man bei der Construction der gewöhnlichen Säule anwendet. (In Deutschland möchte man in den letzten Decennien wohl selten nur noch gegossenes Zink angewandt haben. P.) Die Isolation zwischen den benachbarten Kupferplatten kann keinen Nachtheil bringen; allein ich finde auch nicht, dass sie irgend einen Vortheil habe; denn

als ich sowohl bei den vierzig Paaren dreizölliger Platten als bei den zwanzig Paaren vierzölliger Platten Wachspapiere von solcher Größe anwandte, daß sie, an den Rändern umgeschlagen, über einander griffen und Zellen bildeten, so isolirend wie die von Porcellan, war doch keine Steigerung der chemischen Action zu beobachten 1).

2135) Da, der Theorie nach, von den Rändern der Zink-und Kupferplatten aus, an den Seiten des Trogs, eine theilweise Entladung der Elektricität stattfinden muß, so würde ich es vorziehen, Tröge zu construiren mit einer oder mehren Platten von Kronglas an den Seiten; der Boden braucht nicht von Glas zu seyn, doch würde dieß hier und an den Enden keinen Nachtheil haben. Die Platten brauchen nicht darin befestigt zu seyn, sondern bloß hineingesetzt zu werden, auch brauchen sie nicht aus einzelnen großen Stücken zu bestehen.

- §. 17. Einige practische Resultate in Bezugauf die Construction und den Gebrauch der voltaschen Batterie.
- 1136) Der Elektro-Chemiker kennt die practischen Resultate, welche die HH. Gay-Lussac und Thénard mit der voltaschen Batterie erhalten, und auf den ersten fünf und vierzig Seiten ihrer » Recherches physico-chimiques « bekannt gemacht haben. Wiewohl die folgenden Resultate von gleicher Natur sind, so werden sie doch hinreichend gerechtfertigt seyn durch die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte in diesem Zweige der Wissenschaft, durch die Kenntnis von der festen Wirkung der Elektricität und durch die genauere und wissenschaftlichere Methode, die Resultate nach den Aequivalenten des verbrauchten Zinks zu bestimmen.
  - 1) Ein einfaches mit Wachs getränktes Papier vermochte die Elektricität eines Troges von vierzig Plattenpaaren zu isoliren.

1137) Natur und Stärke der Säure. - Meine Batterie aus 40 Paaren dreizölliger Platten wurde mit einer Saure geladen, bestehend aus 200 Th. Wasser und 9 Th. Vitriolöl. Im Mittel aus mehren Versuchen verlor jede Platte 4,66, oder die ganze Batterie 186,4 Aequivalente Zink für 1 Aequivalent Wasser, das im Volta-Elektrometer zersetzt wurde. Als sie mit einem Gemische von 200 Wasser und 16 Salzsäure geladen wurde, verlor jede Platte 3,8 oder die ganze Batterie 152 Aequivalente Zink für 1 Aequivalent zersetzten Wassers. Ladung mit einem Gemisch von 200 Wasser und 8 Salpetersäure verlor jede Platte 1,85 oder die ganze Batterie 74,16 Aequivalente Zink für 1 Aequivalent zersetzten Wassers. Die Schwefelsäure und die Salzsäure entwikkelten an den Platten im Trog viel Wasserstoff; die Salpetersäure gab aber gar kein Gas. Die relativen Concentrationen der angewandten Säuren sind bereits (1127) gegeben; allein ein Unterschied in dieser Hinsicht bringt keine erhebliche Verschiedenheit in den, so durch Aequivalente ausgedrückten Resultaten hervor (1140).

1138) So zeigt sich demnach die Salpetersäure am geeignetsten zu diesem Zweck. Ihre Vorzüglichkeit scheint davon abzuhängen, dass sie, nach den bereits (905. 973. 1022) aus einander gesetzten Grundsätzen, die Elektrolysirung der Flüssigkeit in den Zellen des Trogs, und daher auch den Durchgang der Elektricität und die Bildung der Uebertragungskraft (transferable power) (1120) begünstigt.

1139) Es ließ sich darnach erwarten, daß die Schwefelsäure und Salzsäure durch einen Zusatz von Salpetersäure wirksamer würden. Zu dem Ende wurde der Trog geladen mit einem Gemisch von 200 Wasser, 9 Vitriolül und 4 Salpetersäure; der Zinkverbrauch betrug für jede Platte 2,786 und für die ganze Batterie 111,5 Aequivalente. Bei Ladung mit 200 Wasser, 9 Vitriolöl und 8 Salpetersäure betrug der Verbrauch 2,26 oder für die

ganze Batterie 90,4 Aequivalente; bei Ladung mit 200 Wasser, 16 Salzsäure und 6 Salpetersäure nur 2,11 für jede Platte und 84,4 für die ganze Batterie. Aehnliche Resultate wurden mit meiner Batterie von 20 Paaren vierzölliger Platten erhalten (1129). Hieraus ist klar, dass der Zusatz der Salpetersäure zur Schweselsäure von großem Nutzen ist; daher wurde denn von nun an für die gewöhnlichen Versuche meistens eine Ladung von 200 Wasser, 4,5 Vitriolöl und 4 Salpetersäure angewandt.

1140) Man darf nicht glauben, dass die verschiedene Concentration der Säuren die obigen Unterschiede veranlaste; denn ich habe gefunden, dass die elektrolytischen Effecte innerhalb gewisser Gränzen sich nahe wie die Concentrationen der Säuren verhalten, so dass die Kraft, wenn sie in Aequivalenten ausgedrückt wird, nahe constant bleibt. Wenn z. B. der Trog mit einem Gemisch von 200 Wasser und 8 Salpetersäure geladen ward, verlor jede Platte 1,854 Aequivalente Zink; bei Ladung mit 200 Wasser und 16 Salpetersäure betrug der Verlust auf die Platte 1,82 Aequivalente, und bei Ladung mit 200 Wasser und 32 Salpetersäure betrug er 2,1 Aequivalente. Die Unterschiede sind also nicht größer als sie aus unvermeidlichen Unregelmäsigkeiten, die mit der Stärke der Säure nichts zu schaffen haben, entspringen.

1141) Als ferner eine Ladung, bestehend aus 200 Wasser 4,5 Vitriolöl und 4 Salpetersäure, gebraucht ward, verlor jede Zinkplatte 2,16 Aequivalente; bei Ladung mit 200 Wasser, 9 Vitriolöl und 8 Salpetersäure betrug der Verlüst für jede Platte 2,26 Aequivalente.

1142) Ich brauche wohl nicht zu sagen, dass bei der regelmässigen Wirkung des voltaschen Trogs kein Kupfer ausgelöst wird. Dagegen habe ich gefunden, das bei Anwendung von Salpetersäure, reiner oder mit Schwefelsäure gemischter, viel Ammoniak in den Zellen gebildet wird. Es bildet sich in den Zellen zum Theil als ein secundäres Resultat an den Kathoden (663) der ver-

schiedenen Portionen des Fluidums, welches den nothwendigen Elektrolyten ausmacht.

1143) Gleichförmigkeit der Ladung. — Sie ist ein höchst wichtiger Umstand, wie bereits (1042 u. s. w.) experimentell gezeigt worden ist, und daraus entspringt der große Vortheil bei der mechanischen Vorrichtung von Dr. Hare's Apparat.

1144) Reinheit des Zinks. - Reines Zink würde zur Construction des voltaschen Apparats sehr vortheilhaft seyn (998). Die meisten Zinksorten bekleiden sich in verdünnter Schwefelsäure mehr oder weniger mit einer Kruste von unlöslichen Substanzen, bestehend aus Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Kadmium u. s. w. im metallischen Zustande. Dergleichen Substanzen nehmen einen Theil der Uebertragungskraft fort, machen dieselbe local und schwächen die Batterie. Als eine Anzeige von der mehr oder weniger vollkommenen Wirkung der Batterie will ich bier erwähnen, dass sich an den Zinkplatten kein Gas entwickeln darf. Je mehr Gas an diesen Flächen entsteht, desto größer ist die locale Action und desto geringer die Uebertragungskraft. Jene Kruste ist auch darum schädlich, als sie Verschiebung und Erneuung der Ladung an der Zinksläche hindert. Dasjenige Zink, welches sich in verdünnter Säure am saubersten löst, löst sich auch am langsamsten 1), und ist das beste. Kupferhaltiges Zink besonders muss vermieden werden. Im Allgemeinen habe ich gewalztes Lütticher oder Mosselman's Zink am reinsten gefunden, und diesem Umstande schreibe ich zum Theil die Vorzüge der neuen Batterie zu (1134).

1145) Sauberkeit der Zinkplatten. — Nach dem Gebrauch müssen die Platten der Batterie von dem metallischen Pulver auf ihren Oberflächen gereinigt werden, besonders wenn man sie anwendet, um die Gesetze der Wirkung der Batterie zu studiren. Bei den (1125 etc.) beschriebenen Versuchen mit den Batterien mit Porcellantrögen wurde diese Vorsicht immer beachtet. Wenn

<sup>1)</sup> S. De la Rive, Ann. Bd. XIX S. 221.

ein Paar schmutzige Platten mit vielen sauberen gemischt sind, machen sie die Wirkung in den verschiedenen Zellen unregelmäßig; die Uebertragungskraft wird dadurch geschwächt, und dadurch die örtliche oder verloren gehende Kraft vermehrt. Ein alte, Kupfer enthaltene Ladung darf nicht zur Erregung der Batterie angewandt werden.

1146) Neue und alte Platten. - Ich habe die voltaschen Batterien weit wirksamer gefunden, wenn die Platten neu waren als wenn ich sie zwei oder drei Mal gebraucht hatte. Eine neue und eine alte Batterie kann man nicht mit einander vergleichen, selbst nicht eine Batterie mit sich selbst in der ersten und späteren Zeit ihres Gebrauchs. Mein Trog von 20 Paaren vierzölliger Platten, geladen mit einem Gemisch von 290 Wasser, 4,5 Vitriolöl und 4 Salpetersäure, verlor, nach der ersten Zeit ihres Gebrauchs, 2,32 Aequivalente auf die Platte; als sie zum vierten Male mit derselben Ladung gebraucht ward, betrug der Verlust für jede Platte 3,26 bis 4,47 Aequivalente. Das Mittel aus beiden Verlüsten ist 3,7 Aeg. Die vierzigpaarige Batterie (1124) verlor in der ersten Zeit ihres Gebrauchs nur 1,65 Aequivalente auf die Platte, späterhin 2,16; 2,17 und 2,52. Als die 20 Paare vierzölliger Platten in Porcellantrögen zum ersten Mal gebraucht wurden, betrug der Verlust auf die Platte nur 3,7 Aequivalente; allein späterhin 5,25; 5,36 und 5,9. Und doch war immer vor jedem Versuch das Zink vom anhängenden Kupfer gereinigt worden.

1147) Beim gewalzten Zink schien die Kraftabnahme bald constant zu werden, d. h. nicht weiter zu schreiten. Allein bei den gegossenen Zinkplatten, die zu den Porcellantrögen gehörten, schien sie bis zuletzt bei derselben Ladung immer fortzudauern; jede Platte verlor, für eine gegebene Größe der Wirkung, mehr als zwei Mal so viel Zink als anfangs. Diese Tröge wurden jedoch so unregelmäßig, daß ich die Umstände, welche den Betrag

der elektrolytischen Wirkung afficirten, nicht immer bestimmen konnte.

1148) Nähe des Kupfers und Zinks. - Die Wichtigkeit dieses Punkts in der Construction der voltaschen Batterien und die Kraft der unmittelbaren Wirkung, welche man erhält, wenn Zink und Kupfer nahe an einander stehen, sind wohl bekannt. Ich finde, dass die Kraft nicht nur größer ist im Augenblick, sondern auch, dass die Summe der Uebertragungskraft in Bezug zur ganzen. Summe der chemischen Action der Platten, sehr vergröfsert wird. Die Ursache dieses Gewinns ist sehr einleuchtend. Alles was die Circulation der Uebertragungskraft (d. h. der Elektricität) zu verlangsamen trachtet, verminderf auch den Betrag dieser Kraft und vermehrt den der localen (990. 1120). Nun besitzt die Flüssigkeit in den Zellen diese Verzögerungskraft, und deshalb wirkt sie schädlich, mehr oder weniger, als die Quantität derselben zwischen den Zink- und Kupferplatten, d. h. als der Abstand zwischen diesen, größer ist. Ein Trog also, in welchem die Platten nur den halben Abstand wie in einem anderen haben, wird mehr Uebertragungskraft und weniger örtliche Kraft als der letztere ausüben, und daher wird, weil der Elektrolyt in den Zellen den Strom leichter durchlassen kann, sowohl die Intensität als die Quantität der Elektricität für einen gegebenen Verbrauch von Zink vergrößert. Von diesem Umstande hauptsächlich leite ich die Vorzüglichkeit des (1134) beschriebenen Troges ab.

den einfachen hängt auch zum Theil von dem Widerstand des Elektrolyten zwischen den Metallen ab. Denn bei doppelten Kupferplatten wird der Querschnitt der dazwischen besindlichen Säure wirklich doppelt so groß als bei einfachen Kupferplatten, und daher läst die Säure die Elektricität leichter durch. Doppelte Kupferplatten sind jedoch hauptsächlich wirksam, weil sie in der That die

die wirkende Zinkfläche verdoppeln oder nahe verdoppeln; denn in einem Trog mit einfachen Kupferplatten und von der gewöhnlichen Construction der Zellen, ist diejenige Oberfläche des Zinks, welche nicht der Kupferfläche gegenübersteht, fast ganz aus der voltaschen Wirkung gerissen; allein dennoch fährt die Säure fort auf dieselbe zu wirken und Metall aufzulösen, wodurch sie wenig mehr als eine locale Wirkung thut (947. 996). Allein wenn man das Kupfer, bei verdoppelter Größe, der zweiten Fläche der Zinkplatte gegenüberstellt, wird ein großer Theil der Wirkung auf die letztere in Uebertragungskraft verwandelt, und so die Wirksamkeit des Trogs, was die Quantität der Elektricität betrifft, sehr verstärkt.

1150) Erste Eintauchung der Platten. — Die große Wirkung beim ersten Eintauchen der Platten (abgesehen davon, daß sie neu oder gebraucht sind (1146)), habe ich früher (1003. 1037) dem unveränderten Zustand der mit den Zinkplatten in Berührung kommenden Säure zugeschrieben. So wie die Säure neutralisirt wird, nimmt ihre erregende Kraft stufenweise ab. Hare's Trog ist sehr vortheilhaft in dieser Beziehung, da die Flüssigkeit durchgemischt, und jedesmal, wenn man sie nach Ruhe wieder gebraucht, eine gleichsam frische Obersläche der Säure an die Metallplatten gebracht wird.

1151) Anzahl der Platten 1). — Welche Zahl von Platten bei Anwendung einer Batterie zu chemischen Zersetzungen am Vortheilhaftesten sey, hängt fast gänzlich von dem Widerstande ab, der an dem Wirkungsort zu tiberwinden ist; indes, wie auch dieser Widerstand beschaffen seyn mag, so giebt es doch eine gewisse Zahl, welche öconomischer ist als eine andere, größere oder kleinere. Zehn Paar vierzölliger Platten in einem Porcellantroge von gewöhnlicher Construction gaben, im Volta-Elektrometer, bei Wirkung auf verdünnte Schwe-

34

<sup>1)</sup> Gay-Lussac und Thénard, Recherches physico-chimiques, . T. I p. 29.

felsäure von 1,314 spec. Gewicht, durchschnittlich einen Zinkverbrauch von 15,4 Aequivalenten pro Platte oder 154 für die ganze Batterie. Zwanzig Paare derselben Platten, mit derselben Säure, gaben nur einen Zinkverbrauch von 5,5 pro Platte oder 110 für die ganze Batterie. Bei Anwendung von vierzig Paaren derselben Platten war der Verbrauch 3,54 Aequivalente für die Platte, und 141,6 für die ganze Batterie. Die Anordnung des Zinks zu zwanzig Platten war also in Betreff des Verbrauchs vortheilhafter als die zu zehn oder vierzig Platten.

1152) Bei zehn Paaren meiner vierzölligen Platten (1129) verlor jede 6,76 und das Ganze 67,6 Aequivalente Zink, während bei zwanzig Paaren derselben Platten, erregt durch dieselbe Säure, jede 3,7 und das Ganze 174 Aequivalente verlor. In anderen vergleichenden Versuchen über die Plattenzahl betrug, bei zehn Paaren dreizölliger Platten (1125) der Verlust für jede Platte 3,725 und für das Ganze 37,25, während er bei zwanzig Paaren für jede Platte 2,53 oder im Ganzen 50,6, so wie bei 40 Paaren für die Platte 2,21 oder im Ganzen 88,4 betrug. In diesen beiden Fällen war mithin die Vermehrung der Platten-Anzahl nicht vortheilhaft gewesen für die Erzeugung von Uebertragungskraft aus der ganzen Quantität der an den Erregungsflächen wirksamen chemischen Kraft (1120).

1153) Hätte ich aber in dem Volta-Elektrometer eine schwächere Säure oder einen schlechteren Leiter angewandt, so würde die größte Wirkung erst bei einer größeren Anzahl von Platten eingetreten seyn, und umgekehrt, wenn ich einen besseren Leiter in dem Volta-Elektrometer angewandt hätte als wirklich geschah, würde ich die Plattenpaare selbst bis auf eins haben vermindern können, wie z. B. im Fall, wenn ein dicker Draht zur Schließung der Kette gebraucht wird (865). Die Ursache dieser Variationen muß sehr einleuchten, wenn man bedenkt, daß jede dem voltaschen Apparat hinzugefügte Platte die Menge der von der ersten Platte in Bewegung

gesetzten Uebertragungskraft oder Elektricität um nichts vergrössert, vorausgesetzt dass ein guter Leiter vorhauden sey, sondern dass sie blos die Intensität dieser Quantität zu erhöhen sucht, so dass diese den Widerstand schlechter Leiter besser zu überwinden vermag.

1154) Große oder kleine Platten. — Die vortheilhafte Anwendung großer oder kleiner Platten zu Elektroßeirungen hängt von der Leichtigkeit ab, mit welcher die Uebertragungskraft oder Elektricität übergehen kann. Wenn für einen besonderen Fall die wirksamste Zahl von Platten bekannt ist (1151), so würde der vortheilhafteste Zusatz von Zink in einer Vergrößerung der Platten und nicht in einer Vermehrung derselben bestehen. Zugleich würde eine starke Vergrößerung der Platten die vortheilhafteste Anzahl derselben ein wenig vergrößern.

1155) Große und kleine Platten dürsen nicht zusammen in einer Batterie angewandt werden; die kleinen schwächen die Krast der großen, wenn sie nicht durch eine verhältnismässig stärkere Säure angeregt werden; denn mit einer gewissen Säure können sie in einer gegebenen Zeit nicht so viel Elektricität durchlassen, als die nämliche Säure durch Einwirkung auf die größeren Platten zu entwickeln vermag.

1156) Gleichzeitige Zersetzungen. — Wenn die Anzahl der Platten in einer Batterie die votheilhafteste (1151 bis 1153) stark überschreitet, können zwei oder mehre Zersetzungen gleichzeitig mit Vortheil unternommen werden. So erzeugten meine vierzig Plattenpaare (1124) in Einem Volta-Elektrometer 22,8 Kubikzoll Gas. Als sie genau auf dieselbe Weise wieder geladen wurden, gaben sie in jedem von zwei Volta-Elektrometern 21 Kubikzoll. Im ersten Versuch betrug der gesammte Verbrauch an Zink 88,4 Aequivalente, und in dem zweiten nur 48,28 Aequivalente für das Ganze des in beiden Volta-Elektrometern zersetzten Wassers.

1157) Als aber die zwanzig Paare vierzölliger Platten (1129) in ähnlicher Weise versucht wurden, ergaben sich entgegengesetzte Resultate. Mit Einem Volta-Elektrometer wurden 52 Kubikzoll Gas erhalten, mit zwei nur 14,6 Kubikzoll in jedem. Die Quantität der Ladung war nicht gleich in beiden Fällen, wohl aber die Stärke derselben. Als indess die Resultate, um sie vergleichbar zu machen, auf Aequivalente reducirt wurden (1126), fand sich, dass der Verbrauch an Metall im ersten Fall 74, und im letzten 97 Aequivalente für das Gesammte des zersetzten Wassers betrug. Diese Resultate hängen natürlich von denselben Verzögerungsumständen u. s. w. ab, welche ich ansührte, als ich von der geeigneten Platzahl sprach (1151).

1158) Dass die Uebertragungs - oder, wie man es gewöhnlich nennt, die Leitungskraft eines zu zersetzenden Elektrolyten oder anderen eingeschalteten Körpers möglichst gut seyn müsse<sup>2</sup>), ist sehr einleuchtend (1020, 1120). Bei einem vollkommen guten Leiter und einer guten Batterie geht fast alle Elektricität über, d. h. fast alle chemische Krast wird überführbar, selbst bei einem einzelnen Plattenpaar (867). Bei Dazwischensetzung eines Nichtleiters wird nichts von der chemischen Kraft über-Bei einem unvollkommenen Leiter wird von dieser Kraft mehr oder weniger übergeführt, je nachden die Umstände, welche diese Ueberführung durch den unvollkommenen Leiter begünstigen, erhöht oder geschwächt werden. Diese Umstände sind: Steigerung des Leitungsvermögens, Vergrößerung der Elektroden, gegenseitige Annäherung der Elektroden und Verstärkung des durchgehenden Stroms.

1159) Gewöhnliches Brunnenwasser in einem der Volta-Elektrometer bei den zwanzig Paaren vierzölliger Platten (1156) angewandt, veranlasste eine solche Hem-

<sup>1)</sup> Gay-Lussac und Thenard, Recherches physico-chimiques, T. Ip. 13, 15, 22.

mung, dass nicht ein Funszehntel von der überführbaren Kraft durchging, die ohne dasselbe circulirt haben würde Vierzehn Funszehntel von der Nutzkraft der Batterie waren also zerstört und in örtliche Kraft verwandelt (welche sich durch die Gasentwicklung an den Zinkplatten zu erkennen gab), und doch waren die Platin-Elektroden in dem Wasser drei Zoll lang, fast einen Zoll breit und nicht einen Viertelzoll aus einander.

1160) Diese Umstände, d. h. die Erböhung der Leitungskraft, die Vergrößerung der Elektroden und die Annäherung derselben müssen besonders bei den Volta-Elektrometern beachtet werden. Die Grundsätze, auf denen ihr Nutzen beruht, sind so einleuchtend, dass sie hier nicht weiter entwickelt zu werden brauchen.

Royal Institution, 11. Oct., 1834.

II. Beschreibung zweier neuen thermo-elektrischen Säulen und ihres Gebrauchs zu Untersuchungen über die VVärme; von Hrn. L. Nobili.

(In einem besonderen Absuge aus der Antologia di Firence übersandt von dem Verfasser, der leider seitdem der Wissenschaft durch einen frühzeitigen Tod entrissen worden ist) 1).

In der Sammlung meiner Abhandlungen <sup>2</sup>) habe ich unter dem Artikel *Thermomultiplicator* die verschiedenen Arten von Säulen beschrieben, mit denen man dieses Instrument versehen kann. Darunter ist auch eine, wel-

<sup>1)</sup> Eine zweite Abhandlung verwandten Inhalts, betitelt: Memoria su l'andamento e gli effetti delle correnti elettriche dentro le masse conduttrici, die ich später noch vom Verfasser zugesandt erhielt, hoffe ich den Lesern, wenigstens auszugsweise, in einem der ersten Hefte des künftigen Jahrgangs vorlegen zu können.

<sup>2)</sup> Vol II p.47, Firenze 1834.

cher ich wegen ihrer Gestalt den Namen Strahlen- (Speichen-) Säule (Pila a raggi) gegeben habe, und welche mir in Praxis Vorzüge vor allen übrigen zu besitzen schien. Neue Versuche haben mich in dieser Meinung bestärkt, und zugleich auf einige Verbesserungen des Apparats geführt, die ich nun beschreiben will.

### Strablensäule.

Man denke sich verschiedene Radien, in einer Ebene, von einem und demselben Punkte ausgehend, und auf jedem derselben eine thermo-elektrische Kette gelegt, bestehend aus einem Wismuth- und einem Antimonstäbchen. Alle Stäbchenpaare seven an einem Ende zugespitzt und mit diesem gegen den gemeinschaftlichen Mittelpunkt gerichtet, so entsernt jedoch noch von einander, dass sie sich nicht berühren; auch sey die Ordnung der Metalle in jedem Paare dieselbe, so dass sich in allen das Wismuth z. B. rechts von dem Antimon befinde. bindung der benachbarten Paare geschehe (am Rande) durch Bogen oder Streifen entweder von Antimon der Wismuth, mittelst zweckmässiger Löthung. Kette schließe man nicht, so dass ein Wismuth- und ein Antimonstähchen frei bleihen, und die Pole bilden, die mit dem Galvanometer verbunden werden können:

Hierauf ist der Apparat nur noch mit einer dauerhaften Fassung zu versehen, und dieß geschieht, indem man die thermo-elektrischen Glieder mittelst einer Harzmasse auf eine Holzscheibe kittet, die in der Mitte durchbohrt ist, damit die Spitzen der Stäbchen frei hinüberragen. Die Scheibe wird eingeschlossen in die runde Messingkapsel mm (Fig. 14 Taf. II Bd. XXXV), die in a und b zwei runde Oeffnungen besitzt. Die Oeffnung a bleibt beständig offen, oder wenigstens verschließt man sie nur dann, wenn man die Säule nicht gebraucht, mit einem Schieber. Auf die Oeffnung b setzt man ein Messingrohr, verschließbar durch einen Deckel d, welcher

seinerseits wieder mit einem Löchelchen versehen ist, um den Mittelpunkt n der Säule sehen und ihm die richtige Lage geben zu können. Diese Oessnung ist zu klein, als das die Wärme des Auges merklich auf die Säule einwirken könnte. Um jedoch alle Wärmestrahlung vollständig von der Säule abzuhalten wende man überdiess die Vorsicht an, diess Löchelchen mit einem Glimmer- oder Gypsblättchen zu verschließen.

Die Kapsel mm ist in n mit einer Schraube versehen, mittelst deren man sie auf das zuweilen nothwendige Gestell befestigt.

Das kreisrunde Loch steht dem Mittelpunkt der Säule gegenüber und hält gewöhnlich 10 bis 15 Millimeter.. Diess reicht hin, auf die Spitzen der thermo-elektrischen Glieder ein Bündel Wärmestrablen fallen zu lassen, das sehr starke Ablenkungen am Galvanometer erzeugt.

Verkleinert man das Loch, nehmen natürlich auch die Ablenkungen ab; sie sind indess noch ziemlich merklich, wenn auch das Loch nur zwei bis drei Millimeter sast. Der wirksame Theil der Säule ist dann auf Dimensionen zurückgebracht, die kleiner sind als die Kugeln der empfindlichsten Thermometer.

Es ist leicht, sich ein Mittel zu verschaffen, durch das man den Durchmesser des Loches nach Belieben reguliren könne. Zu dem Ende bringe man auf die Kapsel einen sectorenförmigen Schieber an, der an verschiedenen Stellen mit Oeffnungen versehen ist, z. B. mit vier von 3, 6, 9 und 12 Millimeter Durchmesser, was zu allen Bedürfnissen hinreicht.

Zu der ersten Säule, die ich construiren liefs, nahm ich nur acht Stäbchenpaare, hernach vergrößerte ich diese Zahl auf zwölf, und gegenwärtig bin ich bis zu zwanzig gegangen; allein ich weiß nicht, ob der damit verknüpfte Vortheil für die ungemeine Schwierigkeit der Ausführung einer solchen Säule entschädigt.

Die Vorzüglichkeit dieser Säule wird aus Folgendem

erhellen: 1) Bei gleicher Zahl von Gliedern ist die Strablensäule wirksamer wie jede anders construirte. 2) Wird sie pünktlicher von der Wärme afficirt als jede andere Säule, und eben so kommt sie rascher auf ihre ursprüsgliche Temperatur zurück. 3) Die vordere Oeffnung gestattet dem Beobachter, der Säule jede Richtung zu geben, und die Lichtwirkungen, wenn diese die Wärmewirkungen begleiten, nicht aus den Augen zu verlieren. 4) Kann man die Oeffnung auf den Durchmesser reduciren, den man für nöthig hält, ohne dass man nöthig hat die Anzahl der thermo-elektrischen Glieder zu andern oder sie dem Wärmeeinfluss zu entziehen. lich ist diese Säule die einzige, welche sich zu gewissen Untersuchungen, z. B. zu denen, welche die Concentration der Wärmestrahlen bezwecken, brauchen lässt, und zugleich eignet sie sich zu allen gewöhnlichen Untersuchungen.

Durchgang der Wärme durch verschiedene Substanzen.

Mit der Strahlensäule kann man die so merkwürdigen Versuche des Hrn. Melloni¹) auf das Allerleichteste wiederholen. Der zu diesem Ende für das Florentiner Museum angefertigte Apparat, besteht aus einem sehr starken Balken von der Länge eines Meters, auf welchem, hnabhängig von einander, die drei Gestelle verschoben werden können, welche die Haupttheile des Apparates tragen, nämlich die Wärmequelle, das Object und die Säule.

Die Hauptrinne, in welcher diese drei Träger zu verschieben sind, ist in Millimeter getheilt. Der eine Träger ist mit einer Schraube ohne Ende versehen; die beiden andern werden mit der Hand bewegt.

Der Objectenträger ist in horizontaler Richtung verschiebbar. Er ist mit einer großen Metallscheibe verschen, die alle Wärme auffängt, mit Ausnahme des Theils,

1) S. Ann. Bd. XXXV S. 112, 277, 385 und 530.

welcher auf die zu untersuchende Substanz fallen soll. Diese Substanz führt man vor der Säule vorüber mittelst eines Gezähns am unteren Theil des Trägers. Die Dimensionen dieses Stücks sind so berechnet, dass man neun Lamellen anwenden kann, von denen jede in eine besondere Fassung eingefügt ist. Der Theil dieser Lamellen, welcher entblöst bleibt, ist kreisrund und bei allen gleich groß, d. h. 20 Millimeter im Durchmesser.

Bei einem mit Sorgfalt angestellten Versuch habe ich folgende Resultate erhalten:

Blätter, 2 Millimeter dick.	Ablenkungen des Galvanometers.
Ohne Blättchen	20°
Steinsalz	19
Rauchtopas	` 17
Farbloser Quarz	17
Flintglas	15
Spiegelglas	13
Rothes, fast undurchsichtiges Glas	- 10
Netz von Messingdraht	10

Diese Resultate erhielt ich unter folgenden Umständen. Die äußere Temperatur war 22°,5 C. Die Strahlensäule hatte 12 Glieder und ihre Oeffnung betrug 15 Millimeter. Die Argand'sche Lampe, die ich als Wärmequelle anwandte, stand 57 Centimeter von der Säule entfernt. Die Flamme strahlte nicht ganz gegen den Objectenträger; der obere Theil, der beweglicher und weniger beständig ist, war durch ein Diaphragma mit ovaler Oeffnung davon abgeschnitten. Die Entfernung des Objectenträgers von der Säule betrug 20 Centimeter.

Das Netz aus Messingdraht wurde nur der Neugierde wegen zum Versuch angewandt. Der Zufall machte, daß es gerade eben so stark wirkte als das rothe Glas. Wäre es aber nicht möglich, mit dergleichen Metallgeweben die Durchgänglichkeit der Wärme bei verschiedenen Substanzen vorzustellen? Das zu obigem Versuch angewandte Netz bestaud aus 0,15 Millimeter dickem Draht und das Verhältnifs des Leeren zum Vollen war ungefähr wie 5:9.

Man moß auch die Geschwindigkeit, mit welcher diese Beobachtungen geschehen, in Betracht ziehen. Die oben erwähnten, obgleich acht an der Zahl, erforderten, einschliefslich einiger Berichtigungen, nicht mehr als 15 Minuten.

Die normale Ablenkung, welche Hr. Melloni zu 30° nimmt, setze ich auf 20°, und zwar aus folgendeu Gründen: Man vermindert dadurch die Wahrscheinlichkeit einer Erwärmung der Säule; die Beobachtungen geschehen rascher; und zwischen den Graden 0° und 20° der Skale sind die Ablenkungen des Galvanometers den Intensitäten des Stromes proportional. Man vermeidet dadurch den Gebrauch der Tafeln über die Correspondenz beider Zahlen. (Ann. Bd. XXXV S. 133.)

Noch ein Wort über den Vortheil, den mir der mit unseren Apparat verbundene Objectenträger zu vorstehenden Beobachtungen zu haben scheint. Dieser Träger hat neun Ausschnitte, in welche man eben so viele Blätt-Den ersten und neunten lässt chen einschieben kann. man offen, und in die übrigen schiebt man die Blättchen, die man untersuchen will. Man beginnt den Versuch mit dem ersten, leeren Ausschnitt, und lässt hierauf die übrigen Ausschnitte einen nach den audern vor der Säule vorübergehen, bis zum neunten, der wiederum leer ist. Die bei letzterem gemachte Beobachtung muss mit der ersten übereinstimmen, wenn bei den intermediären Beobachtungen keine Fehler stattgefunden haben. Diess ist die schnellste Prüfung, die man erhalten kann. Die Temperatur-Umstände, welche Einflus auf die Resultate haben können, sind drei: 1) die Temperatur der Wärmequelle, 2) die des zu prüfenden Körpers und besonders die der umgebenden Luft, und endlich 3) die der Säule. Die Genauigkeit der Beobachtungen hängt von der Beständigkeit dieser drei Temperaturen ab.

#### Polarisation der Wärme.

Melloni hat in seiner letzten Abhandlung bewiesen, dass die strahlende Wärme beim Durchgang durch einen Turmalin nicht polarisirt wird. Ehe ich dies Resultat kannte, hatte ich dasselbe bereits im Museo zu Florenz mittelst einer Strahlensäule ausgefunden. Sonderbar macht es sich, beim Durchsehen durch die Oessenung wahrzunehmen, dass, während einer der Turmaline gedreht wird, die Flamme abwechselnd verschwindet und wieder erscheint, ohne dass das Galvanometer seine Ablenkung im Geringsten verändert.

Diese Beobachtung fügt der Beobachtung Melloni's nichts hinzu; sie bestätigt sie nur; allein es blieb doch noch die Wärmepolarisation durch Reflexion an Spiegeln zu prüfen übrig.

Die Strahlensäule ist nicht schwer; man kann sie leicht an dem Spiegel des Malus'schen Apparats besestigen und in die gehörige Richtung bringen. Auf diese Weise habe ich die Berard'schen Versuche wiederholt, aber dabei, wie beim Turmalin, keine Polarisation beobachten können 1). Als Wärmequelle diente auch hier eine Argand'sche Lampe.

Es war auch interessant zu wissen, ob an Metallspiegeln, die bekanntlich unter kleinen Einfallswinkeln das Licht eigenthümlich polarisiren, eine Polarisation der Wärmestrahlen stattfinde. Ich fing daher den Versuch mit einer Neigung von 10° an, und seizte ihn fort bis zu einer von 45°. Allein in diesem ganzen Intervall gaben die Wärmestrahlen keine Anzeigen von Polarisation.

Es scheint daher als Thatsache angenommen werden zu können, dass die Wärme sich in keiner Weise pola-

<sup>1)</sup> Baden Powell, Ann. Bd. XXI S. 311.

risire 1); doch blieb ich nicht bei den eben erwähnten Resultaten stehen, sondern suchte die Kraft und Genauigkeit meiner Apparate zu erhöhen, um neue Beweise für die Richtigkeit dieses Resultates aufzufinden.

Refraction und Concentration der Wärme.

Nach den von Hrn. Melloni zuerst angestellten und im Florentiner Museo erfolgteich wiederholten Versuchen mit einem Steinsalzprisma, kann an der Brechbarkeit der Wärmestrahlen kein Zweifel übrig bleiben. Allein, nach welchem Gesetz werden diese Strahlen gebrochen und zerstreut? diess bleibt noch zu bestimmen übrig.

Bekanntlich verändert sich der Punkt, wo im Sonmenspectrum das Maximum der Wärme liegt, mit der Natur des Prismas, und, wie Melloni gezeigt hat, liegt derselbe, wenn man sich eines Steinsalzprismas bedient, viel weiter unterhalb der rothen Strahlen als man es zuvor geglaubt hat. Die zu diesem Punkt gelangenden Strahlen sind die wirksamsten; sie alle sind zugleich wemiger brechbar als die Lichtstrahlen, und fallen beträchtlich weit von der unteren Gränze des Roth.

Wo wird nun hiernach der Brennpunkt (im eigentlichen Sinne — fuoco calorifico) einer Steinsalzlinse liegen. Da die heißeren Strahlen weit weniger brechbar sind als die Lichtstrahlen, so vereinigen sich die ersteren später als die letzteren; ihr Brennpunkt wird also nicht mit dem Licht-Brennpunkt zusammenfallen, sondern in einem gewissen Abstande hinter diesem liegen. Um dieß durch Versuche zu bestätigen haben wir versucht, die Strahlen zweier Wärmequellen, nämlich die eines rothglühenden Eisenwürfels und die einer Argand'schen Lampe zu concentriren.

Eisenwürfel. Er wurde auf das eine Ende unseres Apparats gelegt, und zwar mit einer Seite auf das andere Ende gerichtet, wo sich die Strahlensäule befand. Würfel und Säule waren 930 Millimeter von einander

<sup>1)</sup> S. Forbes, Ann. Bd. XXXV S. 553.

entfernt. Zwischen beiden befand sich die Steinsalzlinse, und zwar genau an dem Ort, dass das Bild des Würfels, welcher die Rolle eines leuchtenden Gegenstandes spielte, auf die Säule siel. Dieser Ort war vorher durch eine Flamme ausgemittelt, die an die Stelle des Würfels gesetzt worden war. Die Mittelpunkte des Würfels, der Linse und der Säule waren genau in eine und dieselbe Linie gestellt. Die Brennweite der Linse betrug 270 Millimeter 1).

Der Eisenwürfel wurde anfangs bis zur Rothgluth erhitzt; allein die Beobachtung begann nicht eher, als bis er nicht mehr sichtbar glühte. Nun wurden die Diaphragmen fortgenommen und die Wärmestrahlen durch die Linse auf die Säule gerichtet; sie bewirkten am Galvanometer eine Ablenkung von 18 bis 20°. Die dabei angewandte Säule hatte zwölf Speichen und nur drei Millimeter Oeffnung.

Nachdem die Wirkung beobachtet worden, wurde die Linse fortgenommen, und augenblicklich sank die Ablenkung, bis sie zuletzt nur 5° betrug. Nach Wiederhinstellung der Linse stieg auch die Ablenkung und kam nahe bis auf 18° oder 20°. Dass sie nicht ganz ihren anfänglichen Werth erreichte, rührte von der Erkaltung her, die der Würfel während der drei Beobachtungen erlitten hatte.

Die Concentration der dunkeln Strahlen mittelst der Linse kann gewiss nicht besser gelingen; indes lässt sie sich noch auf eine andere Art erweisen. Man rücke die Säule vor, bis sie nur noch ganz wenig von der Linse entsernt ist. Bei dieser Bewegung nähert die Säule sich der Wärmequelle, und dadurch allein musste die Ablenkung zunehmen. Allein es sindet das Umgekehrte statt; die Ablenkung nimmt beträchtlich ab. Bei einem Versuche dieser Art zeigte sich eine Abnahme von 6° auf 15°.

<sup>1)</sup> Die Linse war biconvex, hielt 50 Millimeter im Durchmesser und hatte eine Hauptbrennweite von 190 Millimetern.

Wenn man diese Vezsuche wiederholen will, darf man nicht vergessen, die Steinsalzlinse mit einer gewöhnlichen Glaslinse zu vergleichen. Die letztere fängt alle Wärmestrahlen des Würfels auf, wie man diesen auch stellen mag. Bei einer gewissen Epoche der Erkaltung bekam ich folgende Resultate:

Ohne Linse Ablenkung 4°
mit der Glaslinse - 0
Steinsalzlinse - 15

Der Eisenwürfel hält sich hinreichend lange warm, dass man die Versuche mehrmals wiederholen kann. Sollte indes die Erkaltung so weit gediehen seyn, dass die Ablenkungen zu klein würden, so braucht man nur die Oessnung der Säule zu vergrößern, statt der von 3 Millimetern eine von 6 oder 9 Millimetern zu nehmen.

Die vorhergehenden Beobchtungen erfordern keine genauen Messungen; man braucht sie nur auf angegebene Weise anzustellen. Anders aber verhält es sich mit den Beobachtungen über das Maximum der Concentration. Dieser Punkt liegt, wenn es sich um die Wärmestrahlen des Würfels handelt, ohne Zweifel sehr dicht an dem leuchtenden Brennpunkt. Verknüpft man die Linse mit der endlosen Schraube des Apparats, so bemerkt man eine merkliche Abnahme der Wirkung auf das Galvanometer, so wie man sie in Bezug auf die Stellung, in der ihr leuchtender Brennpunkt auf die Säule fallen würde, um einige Centimeter vor- oder rückwärts bewegt. Mehr kann ich jetzt hierüber nicht sagen; um weiter zu gehen, müste man sich eine constante Wärmequelle verschaffen und vielleicht ein genaueres Instrument als das unsrige anwenden. Diese Untersuchung würde sich an die über den dunkeln Brennpunkt der Sonnenstrahlen amschließen!

Argand'sche Lampe. — Die Versuche, welche mit dieser Wärmequelle angestellt wurden, um die Vereinigung der dunkeln Strahlen nachzuweisen, waren frucht-

los. Dessungeachtet, wollen wir sie hier ansühren, um wenigstens zu zeigen, wie sich die Säule bei gewissen Untersuchungen verhält.

Die Einrichtung war der beim vorhergehenden Versuche ähnlich. Der größte Unterschied bestand darin, dass statt des Eisenwürsels eine Argand'sche Lampe genommen, und vor derselben, um ein deutliches Bild zu haben, ein Metallschirm mit einem kreisrunden Loche von 7 Millimetern aufgestellt worden war. Diese Flamme wurde 470 Millimeter von der Linse entfernt hingestellt. Bei dieser Stellung lag der leuchtende Brennpunkt 320 Millimeter hinter der Linse; er bestand aus einer recht hellen und scharf begränzten Scheibe, von 5 Millinnetern im Durchmesser. Die angewandte Säule bestand aus acht Speichen und hatte eine Oeffnung von 10 Millimetern. Die Speichen hatten die Gestalt von Sectoren, und ihre Spitzen waren nach dem Mittelpunkt hin einander so genähert, dass kaum ein Zwischenraum von einem Millimeter blieb. Die Säule war mit der endlosen Schraube des Apparats verknüpft, und konnte auf diese Weise in den Brennpunkt der Linse gestellt oder beliebig vor- oder rückwärts geschoben werden.

Nachdem ich die Säule im Brennpunkt der Linse befestigt hatte, beobachtete ich am Galvanometer eine Ablenkung von 18°. Hierauf brachte ich die Säule näher an die Linse, bis sie dahin kam, wo das Bild die ganze Weite des Feldes der Säule einnahm. Diess fand statt in 50 Millimetern Abstande von dem Brennpunkt. Nichts ging verloren von den Lichtstrahlen, die zuvor auf die Säule gefallen und in deren Mitte vereinigt waren; allein dennoch sank die Ablenkung von 18° auf 15°.

Anfänglich glaubte ich diesen Unterschied davon ableiten zu dürfen, dass die dunkeln Strahlen, in Folge ihrer geringeren Brechbarkeit als die Lichtstrahlen, bei Annäherung der Säule an die Linse aus dem Felde der Säule gerückt worden seyen.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, nahm ich statt der Steinsalzlinse eine Glaslinse, durch welche die dunkeln Strahlen aufgefangen und folglich von der Säule abgehalten werden mußten. Wenn man nun die Säule aus dem Brennpunkt der Linse näher an dieselbe rückte, durfte nicht mehr, wie bei der Steinsalzlinse, eine Abnahme der Wirkung erfolgen. Allein der Versuch zeigte im Gegentheil bei der Glaslinse einen beträchtlichen und ähnlichen Verlust, wie er vorhin bei der Steinsalzlinse stattfand.

Man muste also die Erklärung abändern, und schliefsen, dass die bei Näherung der Säule an die Linse beobachteten Unterschiede entweder davon herrührten, dass das concentrirte Licht, bloss vermöge seiner Concentration, eine größere thermometrische Wirkung ausübe, oder (was wahrscheinlicher war) dass die Mitte der Säule, trotz des Zwischenraums, der gelassen werden muste, damit die thermo-elektrischen Glieder sich nicht berührten, der empfindlichste Theil derselben sey. Dieser Umstand ist wichtig genug, um, abgesehen von jeder anderen Betrachtung, eine ausmerksame Untersuchung zu verdienen.

Nun versuchte ich die dunkeln Wärmestrahlen abzusondern; allein der Versuch beschränkte sich auf Ersinnung eines Mittels, das vielleicht unter günstigeren Umständen zum Ziele führen kann.

Als ich die Säule in den Brennpunkt der Linse stellte, nahm das Bild der Flamme eine Scheibe von 5 Millimetern Durchmesser ein. Man brauchte also nur vor der Oeffnung der Säule eine kleine Metallscheibe von eben der Größe aufzustellen, um alle Lichtstrahlen aufzusangen und den dunkeln Strahlen alleinig den Durchgang zu gestatten. In diesem Fall sank die Ablenkung, die ohne den Schirm 180° betrug, auf 2° herab. Ohne Zweisel war die kleine Ablenkung von 2 Graden eine Wirkung der dunkeln Strahlen. Allein aus dieser Wirkung ließ sich, wegen ihrer Kleinheit, keine Folgerung ziehen.

#### Interferenz der Wänmestrablen.

Hr. Matteucci hat sich zwei Mal mit diesem Gegenstande beschäftigt 1). Beim ersten Male bediente er sich als Wärmequelle einer quadratischen Eisenplatte, die aber eine viel zu ausgedehnte Wärmequelle darstellt, als dass, wie auch Hr. Arago bemerkt hat, die Resultate beweisend seyn könnten.

Bei der zweiten Arbeit hat Hr. M. sich gegen diesen Uebelstand sieher gestellt, indem er die Wärmequelle auf einen sehr dünnen, mittelst einer voltaschen Kette von hundert Quadratioll Oberfläche, zum Glühen gebrachten Platindraht reducirt.

Die Idee ist glücklich; allein mir scheint, dass sie in der Ausübung noch starken Einwürsen ausgesetzt ist. Es reicht z. B. nicht hin, dass man die Wärmequelle auf einen strahlenden Punkt reducire; man muss überdiess, um die Resultate vergleichen zu können, auch der Beständigkeit dieses Wärmecentrums während der ganzen Dauer des Versuches gewiss seyn. Dies konnte Hr. Matteucci bei seinem Versuch um so weniger, als die Kraft einer einsachen voltaschen Kette beträchtlichen Veränderungen von einem Moment zum andern unterworfen ist.

Als Hr. M. eins der interferirenden Warmebündel mit einem Gypsblättchen auffing, will er an den Anzeigen seines Thermometers bemerkt haben, dass die mittlere Wärmefranse verschoben wurde, auf dieselbe Weise wie Hr. Arago es in seinem berühmten Versuch bei den Lichtstrahlen beobachtet hat. Diese Beobachtung ist so sein, dass man sich wundern mus, wie sie Hrn. Matteucei mit den von ihm angewandten Mitteln hat gelingen können. Allein, auch diese Thatsache angenommen, warum hat dieser Physiker die merkwürdige Erscheinung, von der sie begleitet wird, nicht ebensalls wahrgenommen? Er setzt stillschweigends voraus, die Erscheinung 1) Siehe Annal. Bd. XXXV S. 558 und Bd. XXVII S. 462. P.

Poggendorff's Annal, Bd. XXXVI.

35

Digitized by Google

müsse bei der Wärme eben so gelingen wie beim Lichte, und berücksichtigt doch nicht die Natur des Gypses, welcher wohl für das Licht durchgänglich ist, nicht aber oder sehr unvollkommen für die Wärme 1). Hr. Matte ucci hätte nicht bloß bei seinem Versuche keine Verschänbung der mittleren Franse, sondern vielmehr bei dieser Franse eine beträchtliche Intensitätsabnahme bemerken müssen.

Ich glaube, es wird nicht nöthig seyn, diese Kritik weiter fortzusetzen, um die Ueberzeugung zu gewähren, dass die Erage über die Interferenz der Wärmestrahlen moch bei weitem nicht gelöst ist. Um hierüber zu einem genügenden Resultate zu gelangen, müste man dem Narsuch mit mehr Sorgfalt, und vor allem mit empfändlicheren und genaueren thermoskopischen Apparaten wiederholen.

Zunächst mus man alle Vorsicht auf die Gestalt die Intensität und die Unveränderlichkeit der Wärmequelle verwenden. Was die Gestalt hetrist, so mus man sich nach dem richten, was uns die Lichtinterfersuzen andeuten, die am schärfsten sind, wenn man sich, wie Hr. Arago, einer Lichtlinie bedient. Was die Intensität und Beständigkeit betrisst, mus man, wie es Hr. Matteucci gethan, seine Zuslucht zur Wirkung der Elektrometore mehmen, allein nicht ahne die solgenden Vorsichtsmassregeln.

- 1) Der zu erhitzende Draht muß eine gewisse Länge haben, und vertical ausgespaant werden vor dem Stück des Schirms, das die beiden, die Interferenz erzeugende Schlitze trennt (vorausgesetzt natürlich, dass diese Schlitze auch vertical gestellt seyen. P.).
- 1) Bei einem vergleichenden Versuch, gemacht mit Schnelligkeit, mittelst dar VVärme der Hand und einer sie aufnehmenden hald entblößten, bald mit einem Gypsblättehen bedeckten Strahlensäule, erhielt ich im ersten Fall eine Ablenkung von 22° und im letzten eine von 10°. Hiebei ward also mehr als die Hälfte der VVärme aufgefaugen, und dennoch war das auffangende Blättehen ungemein dünn, kaum ein Zehntel Milkmeter diek.

- 2) Der Draht muß mit seiner Mitte vor diesen Zwischenraum angebracht werden, weil hier seine Temperatur am gleichförmigsten ist.
- 3) Um jedem Einwurf zu beseitigen, darf der Draht nicht leuchtend heiß seyn.
- 4) Statt einer einfachen voltaschen Kette muß man eine Säule anwenden, und deren Platten in der durch die vorbergehenden Versuche angezeigten Anzahl und Größe anwenden.
- 5) Man muss immer in den Kreis der Säule ein Galvanometer einschließen, um die Kraft des Stroms zu erfahren, welcher die Wärmewirkung in dem zum Versuch genommenen Draht hervorbringt. Dadurch kann man immer, wenn es nöthig ist, einerlei Wärme hervorbringen, und zugleich wird der Beobachter sortwährend von den etwaigen Unregelmäßigkeiten in der Wirkung der Säule in Kenntniss gesetzt, so dass er im Stande ist, nur diejenigen Resultate aufzuzeichnen, die unter gleichen Umständen erhalten wurden.

Bisher haben wir nur von dem Mittel gesprochen, die Fransen der dunkeln Wärme hervorzubringen; es bleibt nun noch übrig, sich ein zu diesen Untersuchungen geeignetes Thermoskop zu verschaffen.

Ist die Wärmequelle geradlinig, so mus auch das zum Studium der Interserenzen dienende Thermoskop eine solche Gestalt haben. Schon früher 1) empfahl ich zu diesem Zweck eine thermo-elektrische Säule, die aus einer einzigen Reihe von Gliedern bestand, und die ich wegen ihrer Gestalt Kammsäule (pika a pettine) nannte, Melloni hat sich zu einem anderen Behuse 2) einer ähnlichen Säule bedient. Als ich indess weiter hierüber nachdachte und die Nothwendigkeit einer skrupulösen Genauigkeit bei diesen Untersuchungen einsah, erdachte ich eine

<sup>1)</sup> Meine Abhandlungen, Vol. II p. 48.

<sup>2)</sup> S. Annal. Bd. XXXV S. 411.

andere Construction, die mir scheint den Anforderungen des Beobachters noch vellständiger zu entsprechen. Diese Säule kann, nach ihrer Construction, Schlitzsäule (Pila a fessura) genannt werden.

#### Schlitzsäule.

Die Glieder dieser Säule liegen in Einer Ebene und haben die in Fig. 15 Taf. II (Bd. XXXV) abgebildete Jeder Haken besteht aus einem Antimon- und einem Wismuthstäbchen, die wie die Buchstaben a und b mit einander abwechseln. Die Stäbchen sind in der Mitte des Apparats in den Punkten 1, 3, 5, 7 vereinigt und an den Enden 2, 4, 6 mit einem Tropfen Zinn zusammengelöthet. Die Pole der Säule liegen in A und B, und von hier aus gehen die Verbindungsdrähte ab. In der Figur sind die Theile der Kette in einem beträchtlichen Abstande von einander gezeichnet, um die Construction des Apparats besser einsehen zu können. In Wirklichkeit sind aber die Stäbchen außerordentlich dünn, und so nabe an einander, dass acht von ihnen nicht mehr als 15 Millimeter Breite haben. Die schmalen Räume zwischen denselben sind offen gelassen, so dass man durchsehen kann.

Diese Säule ist in eine viereckige Schachtel mm (Fig. 16 Taf. II Bd. XXXV) eingeschlossen, die, nach Art des wohl bekannten Apparats von S'Gravesande zur Anstellung der Diffractionsversuche, durch zwei Schieber pq geöffnet und verschlossen werden kann. Mittelst dieser Vorrichtung kann man die Säule in oo nach Erfordernis entblössen.

Der Boden mm ist nicht ganz geschlossen, sondern hat in der Mitte eine kleine Spalte, die den Punkten I, 3, 5, 7 der thermo-elektrischen Glieder entspricht, und dazu dient, den entblösten Theil der Säule gehörig zu richten. Um die Säule vor der Wärme des Auges zu

schützen, ist diese Spalte für gewöhnlich durch ein Glimmer- oder Gypsblättchen geschlossen.

Uebrigens hat dieser Apparat, wie alle ähnlichen, einen Stiel n, mittelst dessen man ihn nach Erforderniss auf einem Gestell besestigen kann.

Nach dieser Beschreibung habe ich noch Einiges über die Empfindlichkeit des Apparats zu sagen. Die folgenden Versuche wurden mit der Säule angestellt, als ihre Oeffnung ein halbes Millimeter betrug. Eine Oeffnung von dieser Größe muß man wahrscheinlich zum Studium der Interferenzen anwenden.

Flamme einer Argand'schen Lampe. In 650 Millimeter Abstand fing sie an merklich auf die Säule zu wirken.

In	510	Mill	imeter	Abstand	war	die	Ablenkung	20
-	<b>340</b>	(	-	-	-	•	- ,	3
_	220		-	` -	<b>-</b> 、	-	-	14

Rothglühender Eisendraht. Dieser Versuch, der interessanter als der vorige ist, wurde folgendermaßen angestellt. Ich bog einen Eisendraht rechwinklig, um eine seiner Seiten senkrecht vor der Spalte der Säule anbringen und die andere auf ein Gestell befestigen zu können, welches so hoch war, dass der Winkel den Anfang der Spalte gegenüberstand. Hierauf wurde eine Weingeistslamme unter den Winkel gestellt, um den verticalen, vor der Spalte der Säule stehenden Draht zu erhitzen. Beim Beginn des Versuchs war diese Spalte mit einer Metallplatte bedeckt. Als der Draht glühte, wurde die Flamme fortgezogen und die Säule entblößt. Draht hatte nur 0.6 Millimeter Durchmesser, und er hörte nach Fortnahme der Lampe fast augenblicklich zu leuchten auf; dennoch bewirkte er am Galvanometer eine Ablenkung von 12°. Der Abstand des Drahts von der Säule hetrug 25 Millimeter.

Diess Resultat ist hinreichend befriedigend. Da das thermoskopische Mittel gefunden ist, so scheint mir das Wichtigste gethan zu seyn. Es bleibt nur noch, eine Anwendung davon zu dem besprochenen Versuch zu machen. Wir werden diesen Versuch im Florentiner Museo ausführen, sobald unsere Schlitzsäule mit einer mitroskopischen Bewegung in zwei Richtungen, dieser zur Anstellung genauer Versuche unumgänglichen Vorrichtung, versehen ist.

III. Ueber eine Methode kräftige Hufeisenmugnete durch Streichen zu bereiten; vom Dr. Friedr. Mohr in Coblenz.

Bei Gelegenheit der Anfertigung eines Huseisenmagnets richtete ich meine Ausmerksamkeit auf die Umstände, welche bei der gewöhnlichen Streichmethode den Ersolg in Hinsicht auf Zeit und Krast der Erregung bestimmen. Man kann Beobachtungen hierüber nur bei der ersten Magnetisirung machen, weil die Resse von Polarität, und die Leichtigkeit, womit der frühere Magnetismus in derselben Richtung, wieder hervorgerusen werden kann, jede Vergleichung unmöglich machen. Im Folgenden werde ich einen Vortheil beschreiben, welcher zur schnellen und krästigen Erregung magnetischer Polarität von größem Einflusse ist.

Im Allgemeinen streicht man Hufeisenmagnete selbst mit anderen Hufeisenmagneten; sind die Schenkel des streichenden und des zu streichenden Hufeisens von sehr verschiedener Eröffnung, so daß sie nicht auf einander aufgesetzt werden können, so versiellt man den eigentlichen Magnet mit einem Paar flacher eiserner Schuhe woran sich Absätze befinden, welche durch Umkehren in beliebige Entfernungen gebracht werden können. Diese Schuhe müssen auf irgend eine Weise an die Füße des Magneten befestigt werden, weil selbst kräftige Magnete

wenig tragen, wenn der magnetische Bogen nicht geschlossen ist.

Das in diesem Falle zu magnetisirende Huseisen wog 9½ Pfund, und bestand aus 5 Lamellen, von denen die mittlere die schwerste und hervorragendste war, um den Anker unmittelbar zu tragen.

Die Länge jedes Schenkels war 1 Fuss, der Stahl gleichmässig gehärtet, und so weit angelassen, dass er sich mit einem Scharshammer noch eben richten ließ. Das zum Streichen bestimmte Huseisen wog nur 3 Pfund, und trug, nach wiederholtem Abreissen des Ankers, 16 Pfund. Die Füsse hatten bei beiden Huseisen eine leere Entsermung von nahe 3 Zoll.

Es wurde nun eine Lamelle flach auf einen Tisch befestigt, und die Pole des Magnetes an der Bucht der Stahllamelle senkrecht so aufgesetzt, dass der Südpol auf das vor dem Härten schon gezeichnete Ende zu stehen kam. An die Fusse der Lamelle legte ich einen Anker von weichem Eisen. Derselbe zeigte beim Aufsetzen des Magnetes noch nicht die geringste Anziehung. Nun wurde der Magnet mit der linken Hand langsam gegen die Enden der Lamelle hingeführt, während zu gleicher Zeit mit der rechten Hand am Anker untersucht wurde, wann sich die ersten Spuren von Anziehung einstellten. der Magnet auf eine Entfernung von 1 Zoll vom Ende gekommen war, fing der Anker an gezogen zu werden, und diese Anziehung nahm zu, je näher die Pole des Huseisenmagnets ankamen. Damit nun die Wirkung des ersten Striches nicht verloren gehe, wurde der andere zu Gebot stehende Anker dicht hinter dem Huseisenmagnet auf die Lamelle gelegt, und nun das Hufeisen mit dem ersten Anker abgestrichen. Der Anker haftete nach diesem ersten Striche mit einer bedeutenden Kraft an der Lamelle.

Die Erscheinungen des zweiten Striches sind von denen des ersten verschieden. Der Hufeisenmagnet wurde mit dem daran hängenden Anker wieder an der Bucht der Lamelle aufgesetzt und der Anker vom Magnet seitwärts abgezogen. Im ersten Augenblicke hielt der zweite Anker an der Lamelle noch fest, so wie aber das streichende Hüseisen allmälig den Polen der Lamelle sich näherte, nahm die Adhärenz deutlich ab, und als der Streichmagnet auf 6½ Zoll vom Ende gekommen war, zeigte sich gar keine Anziehung mehr zwischen der Lamelle und dem Anker.

Wurde nun das Huseisen in der bekannten Richtung weiter bewegt, so trat von Neuem eine Anziehung des Ankers ein, und diese zweite Anziehung nahm zu, je näher das streichende Huseisen an die Enden der Lamelle kam.

Die Erklärung dieser Erscheinung liegt ganz nahe. Vor dem ersten Striche war die Stahllamelle unmagnetisch. es zeigte sich also bei dem ersten Striche durch Vertheilung im entferntesten Ende jeder Lamelle die gleichnamige Polarität mit derjenigen, welche auf die Lamelle ausgesetzt war. Nach dem ersten Striche war in dem gezeichneten Ende der Lamelle nördliche Polarität zurückgeblieben; wurde nun wieder, wie vorher, der Südpol auf diese Seite aufgesetzt, und in eine gewisse Entfernung dem Ende der Lamelle genähert, so suchte er an diesem Ende durch Vertheilung südliche Polarität hervorzurufen, welche bei dem vorhandenen Reste nördlicher sich aufhoben, und dadurch das Loslassen des Ankers bewirkten. Rückte nun der Südpol weiter nach dem Ende hin, so überwand er durch seine Nähe den nordpolaren Rest der Lamelle, und wirkte mit seinem Ueberschusse wie freier Südmagnetismus, weshalb der Anker von Neuem angezogen wurde.

Die Erscheinungen des dritten Striches und jedes folgenden waren dieselben wie beim zweiten; es liess sich ein Indifferenzpunkt wahrnehmen, wobei der Anker abfiel, und ein Punkt der neuen Anziehung. Diese beiden Punkte rückten mit jedem folgenden Striche dem Ende der Lamelle etwas näher, und aus dem Maaße dieses Fortrückens kann man über den Erfolg der Operation und über die noch erfolgende Zunahme an Elasticität weit leichter und sicherer urtheilen als aus der Tragkraft, welche von der Berührungsfläche des Ankers, vom schnelleren Auflegen der Gewichte, vom geraden und schiefen Zuge auf eine nicht in Anschlag zu bringende Weise abhängig ist.

Sind endlich diese Punkte für mehrere hinter einander folgende Striche stationär geworden, oder ist der Punkt der neuen Anziehung ganz von der Lamelle verschwunden, so hat die Lamelle für den gegebenen Streichmagnet und ihre eigene Größe und Härte das Maximum

von magnetischer Erregung erlangt.

Eine Lamelle, welche schwächer an Masse ist als der Streichmagnet, wird in keinem Falle eine diesem an Stärke gleiche Polarität erlangen können; wenn also der Streichmagnet an die Pole der Lamelle gekommen ist, so bindet er nicht nur alle dort entwickelte ungleichnamige Polarität, sondern er wirkt noch frei mit dem Ueberschusse seiner eigenen, und es tritt die neue Anziehung des Ankers ein. Der Punkt der neuen Anziehung wird deshalb auch nicht über eine gewisse Entfernung der Pole der Lamelle genähert werden können. Ist hingegen die Stahllamelle sehr groß und gut gehärtet, so kann in ihr zuletzt durch Streichen eine der des ursprünglichen Magneten gleichkommende Polarität erregt werden, und wenn nun am Ende eines Striches die Pole der beiden Magnete auf einander stehen, so halten sie sich bei der Gleichheit ihrer Kräfte vollkommen in wechselseitiger Bindung, und da kein freier Ueberschuss vorhanden ist, so bleibt die neue Anziehung des Ankers in diesem Falle aus. Dieser Erfolg trat auch wirklich bei der mittleren Lamelle und noch einer anderen ein. wie man nun hier mit Bestimmtheit behaupten kann, dass

der gegebene Strichmagnet keine höhere Erregung havorbringen könne, wenn der Punkt der neuen Anziehung nicht mehr vorhanden ist, eben so kann man auf der andern Seite feststellen, dass der Streichmagnet in diesem Falle für die Lamelle zu sehwach ist, dass aber, wenn der Punkt der neuen Anziehung eine constante Entsernung von den Enden der Lamelle angenommen hat, kein anderer noch so starker Streichmagnet, eine stärkere Magnetisirung bewirken könne.

Neben eine Stahllamelle wurde ein Zollmaaß besestigt, so dass der Nullpunkt an den Fuss der Lamelle zu stehen kam, und bei acht hinter einander solgenden Strichen wurden solgende Zahlverhältnisse beobachtet:

· 1·	Entfernung des Punktes				
Zahl des Striches.	des Abialiens des	des VViederansiehens Ankers.			
1 1	64 Zoll	3½ Zoll			
2	6 Zoll 5 -				
3	4 <del>1</del> -	2½ - 2½ -			
4	4 -	- 1 - 2 -			
5	· 3 -	11 -			
. 6	2 <del>1</del> -	14 -			
7	2 -	1			
8	1 <del>1</del> -	1 -			
9	$1\frac{\tilde{1}}{2}$ -	1 -			

Es hatte demnach die Lamelle schon beim achten Striche das Maximum von Polarität erlangt, als ihr der Magnet und auch jeder andere geben konnte, weil der Punkt der neuen Anziehung constant auf ½ Zoll vom Ende blieb, so dass also ein Ueberschus von freiem Magnetismus vorhanden war, ohne dass die Lamelle eine stärkere Erregung annahm. Eben so zeigten sich die anderen Lamellen bei 9 und 10 Strichen gesättigt, die mittlere erst bei 12.

Von den 5 Lamellen, welche so behandelt wurden,

hatten zwei den Punkt der neuen Anziehung des Ankers verloren, woraus man schließen konnte, daß der Streichmegnet nicht kräftig genug war, um dieselben zu sättigen. Als die Platten zusammengeschraubt wurden, trug der Anker 21 Pfund. Da mir kein größerer stählerner Streichmagnet zu Gebote stand, so setzte ich einen großen Elektromagneten in Thätigkeit. Derselbe wiegt ohne Umwindungen 39 Pfund, und zieht, mit frischer Säure belebt, 4 Centner.

Es wurden nun nochmals alle fünf Platten mit den Füsen des Elektromagneten gestrichen, wovon sie mit großer Gewalt abgerissen werden mußten. Der Punkt der neuen Anziehung zeigte sich hier sehr weit und verschwand bei keiner Lamelle. Als alle wieder zusammengeschraubt waren, zog der Anker 31½ Pfund, so daß also die Tragkraft durch den Elektromagneten um 10½ erhöht worden war.

Der Anker hatte absichtlich eine ganz rectanguläre Gestalt erhalten. Im geometrischen Mittelpunkte war ein Loch mit scharfen Rändern angebracht, worin ein Ring befestigt war, welcher sich um den ganzen Anker herumschlagen liefs, so dass man denselben eben so gut mit seiner flachen Seite, als mit der anderen halbcylindrischen Seite an das Huseisen legen konnte. Mit der gewölbten Fläche angesetzt, trug der Anker 31 1 Pfund, mit der flachen Seite nur 20 Pfund. Diese Resultate haben in sofern einigen Vergleichungwerth, weil die Substanz und das Gewicht des Ankers in beiden Fällen dasselbe, und nur die Berührungsstäche verschieden war. Ferner will ich noch auf den Umstand aufmerksam machen, dass die vortheilhasteste Lage des Streichmagnets senkrecht auf der Lamelle ist, und nicht, wie zuweilen angerathen wurde, schief.

Stand nämlich das streichende Hufeisen senkrecht auf den Enden der Lamelle, und zeigte der Anker eine deutliche Anziehung, so verschwand diese verlikommen, wenn man den Streichmagnet, ohne ihn von der Stelle zu rücken, in eine immer schiefere Lage brachte, und zwar gleichgültig, ob zur Seite der Lamelle oder des Ankers hin; die Anziehung trat aber wieder ein, so wie er sich beim Aufrichten der senkrechten Lage wieder näherte. Es übt also in dieser schiefen Lage der Streichmagnet keine größere Kraft aus, als die schon magnetische Lamelle selbst, während er, senkrecht mit der Sohle darauf gestellt, mit einem Ueberschusse freier Polarität wirkt.

Die Vortheile dieser kleinen Modification in der Streichmethode liegen darin, dass die beiden magnetischen Bogen während der ganzen Operation nicht geöffnet werden, wodurch die durch einen Strich gerichteten magnetischen Molectile bis zum folgenden Strich vollkommen in dieser Richtung beharren, und nun die neue Wirkung noch hinzukommt. Man erreicht durch eine sehr geringe Anzahl von Strichen das Maximum von Erregung, und kann aus je zwei auf einander folgenden Strichen erkennen, ob man dieses Maximum erreicht habe,

IV. Einfache Apparate zur Erläuterung der elektro-chemischen Erscheinungen; von Hrn. A. Pinaud.

(Ann. de chim. et de phys. T. LVII p. 204. Auszug.)

Das Bedürfnis, die Haupterscheinungen der dynamischen Elektricität einem großen Kreis von Zuhörern auf einfachem und wenig kostspieligem Wege zu zeigen, gab Veranlassung zur Construction der folgenden Instrumente, die als Abänderungen des von Hrn. De la Rive erdachten elektro-dynamischen Schwimmer 1) zu betrachten sind.

<sup>1)</sup> Gilb. Annal. Bd. LXIX S. 81. Die erste Idee zu diesem Instrument gab eigentlich Hr. Dr. Neeff in Frankfurt a. M. P.

Man sieht dieselben abgebildet auf Taf. II Bd. XXXV Fig. 18 bis 24.

Fig. 18 ist eine einfache voltasche Kette, nach Wollaston's Einrichtung, die mittelst des Brettchens TT' im gesäuerten Wasser schwimmt: a und b sind Metalinäpfchen, die respective mit dem Kupfer und Zink verbunden sind, Quecksilher enthalten, und durch einen in dieses eingetauchten, von Korkstöpseln gehaltenen Drahts mit einander in Verbindung stehen.

Fig. 19 und 20 weichen von dem De la Rive's schen Apparat nur in 'so weit ab, als die Kupferplatte die Zinkplatte von beiden Seiten umgiebt, wodurch der Strom in dem Verbindungsdraht stärker wird.

Fig. 21 und 22 sind astatische Instrumente. Wenigstensuda, wo die Drähte sich herühren, müssen sie mit Seide umwickelt sevn.

Fig. 23 besteht aus einer Zinksäule zw., die einen angelötheten Kupferdraht cz., und damit wiederum ein Näpschen e trägt, in welchem sich einige Tropfen Quecksiber besinden. Den Boden des Näpschens bildet eine kleine Glasplatte, und auf dieser Platte ruht, mittelst des Stahlstifts p, der Kupferdraht abfd, welcher sich unten in einem Ringe von demselben Metalle endigt. Die Zinksäule und der von ihr getragene Ring sind in gesäuertes Wasser getaucht, welches in einem irdenen Gesäse enthalten ist.

Fig. 24 ist ein mittelst der Korkscheibe 11 schwimmendes Solenoïd, es wird von den Holzgabeln ff getragen, da hiezu die Drähte cc' allein zu schwach seyn würden.

Die Erscheinungen, welche sich mit diesen Apparaten zeigen lassen, sind nun kürzlich folgende:

I. Wirkung der Ströme auf Ströme. Indem man den Verbindungsdraht von Figur 18 einem der Apparate Figur 19 oder 20 nähert, findet man leicht:

1) das parallele und gleichlaufende Ströme einander an-

ziehen 1); — 2) dass parallele and ungleinhlausende Ströme einander abstossen; — 3) dass zwèi schiese Ströme einander anziehen, wenn beide entweder zum Scheitel des Winkels oder von ihm ablausen; — 4) dass sie dagegen einander abstossen, wenn einer hin- und der andere herläuft.

Continuirliche Rotation von Strömen durch Ströme erlangt man, wenn man auf den Rand des Gefäses Fig. 23 ein kreisrundes Drahtgewinde legt, und dessen Enden mit den Polen a und h der Säule Fig. 18 verbindet. Sogleich, wie diess geschehen, rotirt der Draht fab d.

II. Wirkung der Ströme auf Magnete. Die Kette Fig. 18 reicht hin, um zu wiederholen: alle Versuche von Oersted tiber die Richtung der Magnete durch Ströme; die über die Magnetisirung von Eisen und Stahl durch dieselben; und endlich die über die continutrliche Rotation von Magnetstäben durch Ströme.

hiezu eignen sich die schwimmenden Apparate vorzüglich. Wenn man auf einen Magnetstab Fig. 25 die Richtung der voltaschen Ströme zeichnet, wie sie nach Hrn. Ampère vorhanden sind, so kann man heicht die Uchereinstimmung seiner Theorie mit den Erscheinungen zeigen. Hält man den Magnetstab horizontal vor Fig. 19, 26, 21 oder 22, so findet Abstofsung oder Anziehung statt, je nachdem der Strom in den Drähten gleich oder verkehrt laufend mit denen in dem Magneten ist. Hält man ihn horizontal über Fig. 22, so stellt sich dieser Apparat rechtwinklig gegen den Magneten. — Hält man einen Magnetstab oder ein Bündel von Magnetstäben sentrecht über die Spitze p, Fig. 23, so geräth der hewegliche

<sup>1)</sup> Am aller einfachsten löfst sich die Anziehung zwischen paralleben und gleichlaufenden Strömen durch eines schraubenförmig
aufgewundenen Draht von hinzeichender Dünnheit und Biegsamkeit darthun. So wie die Enden dieses Drahts mit der Kette
verhanden werden, sieht sich sein schraubenförmiger Theil zusammen. Dieser Versuch ist vom Dr. Roget.

P.

Draht in continuirliche Rotation, rechts oder links herum, je nachdem der Süd- oder Wardpal des Magneten nach

unten gekehrt ist.

IV. Wirkung der Erde auf die Ströme. — Ergiebt sich unmittelbar aus den Instrumenten Fig. 20 und 21, da sich diese, nach einigen Oscillationen immer senksecht auf den magnetischen Mendian atellen. — Macht man den Apperat Fig. 23 hinseichend empfindlich, so dreht er sich continuirlich, und zwar, da der Strom in den Iraht and vom Umfang zur Mitte gaht, von Ost durch Süd nach West.

V. Solenoïde. — Fig. 24 stellt sich, wie ein Magnetstell, in den magnetischen Meridian, und zwar so, daß die rechte Seite der Ströme nach Norden, die linke nach Süden gekehrt ist (vorausgesetzt der Beobachter sey hingestreckt in dem Strom und kehre der Axe des elektrodynamischen Cylinders den Rücken zu). Nennt man Südpol des Solenoïds den, der zur Rechten, und Nordpel den, des zur Linken der Stroms liegt, so findet man, daß letzterer von dem Südpol eines Magneten angezogen und von dem Nordpol desselben abgestoßen wird; dusselbe geschieht, wenn man statt des Magnetstabes ein zweites Solenoïd nimmt, mit der Kette Fig. 18 verbindet und dem ersten ein Solenoïd oder einen Magnetstab nähert.

## V. Ueber die Zersetzungsproducte des Aethers durch Brom; son J. Löwig.

Setzt man zu Aether nach und nach so viel Brom als derselbe auflösen kann, und läst man diese Auflösung zehn bis zwölf Tage lang stehen, so wird Aether vollständig zersetzt. Es haben sich während dieser Zeit folgende Praducte gebildet:

- 1) Ameisensaure?
- · 2) Bromwasserstoffsäure
  - 3) Bromwasserstoffäther
  - 4) Schwerer Bromäther
  - 5) Bromal.

Um diese Substanzen von einander zu trennen, destillirt man die zersetzte Flüssigkeit. Die vier ersten Producte gehen über, während, wenn die Destillation nicht zu weit getrieben wird, das Bromal, mit etwas schwerem Bromäther und Bromwasserstoffsäute gemengt, in der Retorte zurückbleibt. Wird der Rückstand mit Wasser gemengt, und 12 bis 24 Stunden in einer flachen Schale stehen gelassen, so erhält man die schönsten Krystalle von Bromalhydrat.

#### Zusammensetzung des Bremals.

0,550 Grm. wasserfreies Bromal lieferten 0,172 Grm. Kohlensäure = 47,55 Kohle.

0,550 Grm. dito lieferten 0,018 Grm. Wasser =2,09 Wasserstoff.

Ferner lieferten 0,400 Grm. Bromal, durch glühenden Aetzkalk zersetzt, 0,806 Grm. Bromsilber. 0,550 Bromal würden demnach liefern: 1,108 Grm. Bromsilber = 465,11 Brom. Daher:

	Kohlenstoff	47,55	8,64
	Wasserstoff	2,09	0,38
	Sauerstoff	35,25	6,33
۶	Brom	465,11	84,65
	•	550.00	100.00.

Hieraus ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

3	- A40	Bromal	235,17 276,69	85,83 100,00.
2	-	Sauerstoff	16,00	5,31
1	-	Wasserstoff	1,00	0,36
4	Atome	Kohlenstoff	24,52	8,50

Zu-

#### Zusammensetzung des Bromalhydrats.

Zur Analyse des Bromalhydrats wurden nur vollständig ausgebildete große Krystalle angewandt. Da diese Krystalle sehr leicht zu erhalten sind, so läst sich die Analyse derselben viel sicherer ausführen, als die des Bromals selbst.

I. 0,875 Grm. Bromalhydrat lieferten 0,248 Kohlensäure = 68,57 Kohle.

0,875 Grm. dito liefert. 0,126 Wasser = 13,99 Wasserst. II. 0,536 Grm. dito liefert. 0,149 Kohlens. = 41,19 Kohle. III. 0,529 Grm. dito lief. 0,074 Wasser = 8,22 Wasserst. IV. 0,477 Grm. dito lief. 0,857 Bromsilb. = 359,84 Brom. V. 0,586 Grm. dito lief. 1,050 Bromsilb. = 440,88 Brom.

Berechnet man diese Verhältnisse auf Procente, so erhält man:

	· I.	II.	III.	IV.	v.
Kohlenstoff	7,83	7,68		· '	
Wasserstoff	1,59	-	1,55		
Brom	1		-	57,56	75,25

Nimmt man aus diesen Verhältnissen das Mittel, so erhält man in 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,83
Wasserstoff	1,59
Sauerstoff	15,34
Brom	<b>75,24</b>
	100.00.

Diess stimmt ganz genau mit folgenden Atom-Verhält-

	4	At.	Kohlenstoff	24,52	7,83
	5	-	Wasserstoff	5,00	1,59
	6	_	Sauerstoff	<b>48,00</b>	15,34
•	3	.=	Brom	235,07	75,24
	1	At.	Brombydrat	312,59	100,00.
Pogge	ndorí	Ps A	nnal.Bd. XXXVI.		36

1 At. Bromalbydrat besteht daher aus:

1 At. Bromal C<sub>4</sub> H<sub>1</sub> O<sub>2</sub> Br<sub>3</sub>
4 - Wasser H<sub>4</sub> O<sub>4</sub>

1 At. Bromhydrat C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O<sub>6</sub> Br<sub>8</sub>.

Wird das Bromalhydrat mit wässrigen Alkalien gekocht, so zersetzen sich 2 Atome wie solgt:

2 At. Bromalhydrat = C<sub>8</sub> H<sub>10</sub> O<sub>12</sub> Br<sub>6</sub>, diese bilden:

2 - Ameisensäure  $= C_4 H_2 O_6$ 

 $2 - Bromoform = C_4 H_2 Br_6$ 

 $6 - Wasser = H_6 O_6$ 

C<sub>8</sub> H<sub>10</sub> O<sub>12</sub> Br<sub>6</sub>.

Doch zerfällt auch ein Theil Bromoform in Brommetall und Ameisensäure.

#### Zusammensetzung des schweren Bromäthers.

Der schwere Bromäther bildet sich in reichlicher Menge bei der Zersetzung des Aethers durch Brom. Er ist sehr flüchtig, besitzt einen durchdringenden, sehr angenebmen Geruch, und einen zuckersüßen, sehr lange anhaltenden Geschmack. Er ist schwerer als Wasser; auch in Schwefelsäure sinkt er unter. Wird er mit Schwefelsäure gekocht, so zersetzt er sich; es wird Brom frei, und es geht eine andere farblose Flüssigkeit über. Durch Schütteln mit Kalilauge oder durch mehrmalige Destillation über Actzkalk lässt er sich wasserfrei darstellen. Er ist vollkommen klar und wasserhell, bricht das Licht sehr stark. Wird er über glühenden Kalk geleitet, so entwickelt sich ein mit heller Flamme brennendes Gas, es bildet sich Chlorkalium, während sogleich etwas Kohle abgeschieden wird-Wird der schwere Bromäther mit wässrigem Kali gekocht, so entweicht Bromosorm, und es bildet sich ameisensaures Kali und Bromkalium.

I. 0,855 Grm. schweren Bromäthers lieferten 0,279 Grm. Kohlensäure = 66,65 Kohle.

0,855 Grm. dito lieferten 0,110 Grm. Wasser = 12,22 Wasserstoff.

II. 0,700 Grm. dito lief. 0,225 Grm. Kohlens. = 62,21 Kohle.
0,700 Grm. dito lief. 0,082 Grm. Wass. = 9,11 Wasserst.
III. 1,100 Grm. dito lief. 0,366 Grm. Kohlens. = 101,20 Kohle
Ferner lieferten 1,115 Grm. Bromäther 2,015 Bromsilber = 902,65 Brom.

	I.	IY.	MI.		`
Kohlenstoff	7,80	8,88	9,20		
Wasserstoff	1,43	1,30	1,36	das	Mittel
Sauerstoff	9,83	8,88	8,50		
Brom	80,94	80,94	80,94		
	100,00	100,00	100,00.	•	

Hieraus ergeben sich folgende Atomgewichte:

8	At.	Kohlenstoff	49,04	8,52
8	-	Wasserstoff	8,00	1,39
6	-	Sauerstoff	48,00	8,37
6	-	Brom	470,34	81,72
			575,38	100,00.

Weil der schwere Bromäther die schwerste von den Flüssigkeiten ist, welche sich bei der Zersetzung des Aethers durch Brom bilden und überdestilliren, so kann er sehr leicht von den übrigen Substanzen getrennt werden. Ob er eine reine Verbindung sey, oder ob aus verschiedenen Substanzen bestehe? lasse ich vorläufig dahin gestellt.

## VI. Zusammensetzung des flüchtigen Oels der Rinde von Prunus Padus; von Demselben.

Das flüchtige Oel der Rinde von Prunus Padus hat in seinem rohen Zustande eine hochgelbe Farbe und einen widrigen holzartigen, zugleich aber durchdringenden Geruch nach Blausäure. Gereinigt und wasserfrei besitzt

es dieselben Eigenschaften, wie das reine Bittermandelöl, und verwandelt sich bei Zutritt von Sauerstoff vollständig in Benzoësäure.

0,500 Grm. Oel lieferten 1,435 Grm. Kohlensäure == 396,78 Kohle.

0,500 Grm. dito liefert. 0,260 Wasser = 28,88 Sauerstoff.

Kohlenstoff	396,78	79,34
Wasserstoff	28,88	5,68
Saverstoff	74,34	14,98
	500.00	100.00.

#### Auf Atome berechnet:

14	At.	Kohlenstoff	<b>85,82</b>	79,67
6	-	Wasserstoff	6,00	5,60
2	-	Sauerstoff	16,00	14,73
	•	•	107,82	100,00.

Das Oel des Prunus Padus ist folglich Benzoylwasserstoff. Derselbe zeigt gegen Kalium ein sonderbares Verhalten. Bringt man ihn mit Kalium über Quecksilber zusammen, so bewegt sich dasselbe sehr lebhaft und verschwindet nach einiger Zeit. In demselben Verhältnisse färbt sich das Oel immer dunkler, und wird zuletzt ganz dick. Eine Gasentwicklung wird nicht bemerkt.

# VII Ueber einige merkwürdige Eigenschaften der VVestwinde in Dänemark;

von H. W. Doge.

In der Ahhandlung über den Einslus der Drehung der Erde auf die Strömungen ihrer Atmosphäre habe ich gezeigt, dass, nach Berechnungen aus vieljährigen Beobachtungen in Paris, London und Danzig, und nach di-

recten und indirecten Beobachtungen in Königsberg, Freiberg, Stockholm, Francker und Gunzenhausen, das Barometer bei westlichen und nördlichen Winden steigt, bei östlichen und südlichen fällt. Die einzige mir bekannte Ausnahme von dieser nothwendigen Folge des Drehungsgesetzes findet sich in Dänemark. In den von Hrn. Professor Schouw herausgegebenen Beiträgen zur Climatologie heisst es nämlich S. 66: Indessen wird ein Jeder, der mit Barometerbeobachtungen vertraut ist, einräumen, dass die Veränderungen des Barometers in den mehrsten Fällen von Windveränderungen begleitet sind, und zwar so, dass das Quecksilber bei nördlichen und östlichen Winden steigt, bei südlichen und westlichen dagegen fällt.« Es ist möglich, dass Herr Schouw damit hat sagen wollen, dass das Barometer bei südlichen und westlichen Winden im Mittel tiefer stehe, als bei nördlichen und östlichen, dann würde also diese Ausnahme wegfallen. Ich glaube aber, dass eine mit solcher Bestimmtheit ausgesprochene Behauptung sich auf wirklieh gemachte Beobachtungen gründet, und daher nicht auf irgend eine Weise gedeutet werden darf, weil überhaupt die westlichen Winde, nach Hrn. Schouw, in Dänemark sich ganz anders verhalten, als in den übrigen Theilen der gemässigten Zone. Im Allgemeinen nämlich befolgen dort die Winde bei ihren Veränderungen gar kein Gesetz, sondern drehen sich nach der Seite hin häufiger, von welcher der Wind am häufigsten weht (dies. Annalen, Bd. XIV S. 549). Sind nun SW., Winde häufiger als NW. Winde, so sollte man glauben, dass die Westwinde sich nach SW. drehen würden. Diess thun sie aber, nach Hrn. Schouw, nicht, sondern sie drehen sich nach NW., weil die NW. Winde eine größere Intensität haben. Kommt nun aber ein Jahr vor, in welchem die NW. Winde die seltneren sind, und zugleich ihre Intensität die geringere ist, so sollte man meinen, dass nun wenigstens den dänischen Westwinden nichts anderes übrig bleiben werde, als sich nach

SW. zu drehen. Das thun sie aber nicht, sondern sie drehen sich nach NW., weil sie nämlich, nach Herrn Schouw, berücksichtigen, dass doch in der Regel, d. h. in andern Jahren und an andern Orten, die NW. Winde eine größere Intensität haben. Diess ist wenigstens der Sinn eines im 28. Bande dieser Annalen, S. 511, gegen mich gerichteten Angriss.

Im 11. Bande, S. 548, wo ich die Gründe aus einandersetzte, warum ich gerade durch die Veränderungen des Barometers, und nicht durch directe Zählung der Schwankungen der Windsahne in dem einen oder dem anderen Sinne das Drehungsgesetz zu erweisen suche, sagte ich: » eine directe Auflösung der ersten Aufgabe, ein solches Zählen nämlich, könnte nur eine langweilige Aufzählung einzelner Fälle seyn. Ihr Resultat wäre, da doch nicht alle Fälle beobachtet werden können, ein trügliches Mehr oder Minder, und es würde eine eigene Sagacität erfordern, wenn ich in einem fremden Beobachtungsjournale heute Süd und Morgen Nord angegeben fände, unmittelbar zu wissen, ob der Wind durch West, ob er durch Ost nach Nord gegangen sey.« Diese Zählung übernahm nun im 14. Bande dieser Annalen, S. 346, Hr. Sehouw an einjährigen in Apenrade angestellten Beobachtungen, und fand, dass unter 1100 Windveränderungen 559 in dem von mir angegebenen Sinne, 457 in der entgegengesetzten Richtung stattgefunden hatten. Die Aufzählung der einzelnen Fälle findet sich S. 548. Diess für mich sprechende Mehr erklärt Hr. Schouw dadurch, dass die Winde sich nach der Seite hin häufiger gedreht hätten, von welcher der Wind am häufigsten wehte. Diese Erklärung passte aber nicht auf die Westwinde, weil die NW. Winde seltener waren als die SW. Winde. »Diess liesse sich. sagt Hr. Schouw, aus der größeren Stärke des NW. erklären, denn wenn auch der SW., wenn er vorhanden ist, länger anhält, so kann doch die größere Intensität des NW. veranlassen, dass die Drehung häufiger

nach demselben geschieht.« Ich glaubte daher, und ich denke, jeder, welcher diese Stelle las, wird geglaubt haben, dass in jenem Jahre der NW. Wind wirklich eine größere Intensität gehabt habe, was mir gar nicht aufgefallen wäre, weil ich selbst in meiner früheren Abhandlung das schnelle Steigen des Barometers auf der Westseite durch das stürmische Eindringen des nördlichen Stromes erklärt hatte. 'Zu meinem größten Erstaunen zeigen aber die 1829 herausgegebenen Beobachtungen dieses Jahres, welche Hr. Schouw selbst zusammengestellt hat, dass die Intensität der NW. Winde geringer war, als die der SW. Winde; ich konnte daher nun erwiedern (diese Annal. Bd. XXIII S. 69) » meine Behauptung (dass, mit Berücksichtigung der Intensität, die nach der Lambert'schen Formel berechnete mittlere Windesrichtung südlicher ausfallen würde, als ohne diese), welche für Dänemark bestimmt unrichtig seyn sollte, wird also durch Hrn. Schouw selbst bestätigt, die gegebene Erklärung desselben durch die Beobachtungen selbst widerlegt, auf welche sie angepasst ist. Ich habe daher nichts hinzuzusügen nötbig.« Auf diese Bemerkung erschien » beispielsweise, damit man das Schweigen des Hrn. Schouw nicht missdeute« (diese Annalen, Bd. XXVIII S. 511), folgende Erwiederung: » Mir (Hr. Sch.) konnte es in der That nie einsallen, die relative Intensität der Winde nach einjährigen Beobachtungen zu bestimmen, jene Behauptung, dass in Dänemark die südlichen Winde keine größere Intensität haben als die nördlichen, war auf mehrjährige Beobachtungen und auf die allgemeine Meinung der Seeleute begründet; das entgegengesetzte Resultat aus einjährigen Beobachtungen gezogen, gehört nur dem Hrn. Dove, mit ihm bin ich demnach in Widerspruch, keinesweges aber mit mir. « Hrn. Schouw fällt es also ein, Berechnungen 10jähriger Beobachtungen mit einer Zählung einjähriger Beobachtungen gegenüberzutreten, und wenn ihm entgegnet wird, dass selbst bei diesen

jährigen Beobachtungen seine Erklärung zu dem Gegentheil führt, so macht er seinem Gegner darüber Vorwüfe, dass er eine Widerlegung auf einjährige Beobachtungen gründe, was ihm nie einfallen würde, ja er behauptet, dass seine im Jahr 1827 geschriebene Bemerkung auf Beobachtungen gegründet sey, welche er selbst 2 Jahre später erst durch den Druck bekannt machte. Die Erörterung dieses Beispiels, deswegen unternommen, damit man auch mein Schweigen nicht missdeute, wird mich gewiss rechtfertigen, wenn ich erkläre, dass ich Angriffe dieser Art künftig ganz auf sich beruhen lassen werde. Dass ich sie habe übernehmen müssen, thut mir besonders deswegen leid, weil der Angriff von einem Manne ausgegangen ist, dessen anderweitige Verdienste um die Meteorologie von mir gewiss am wenigsten verkannt werden.

### VIII. Vermischte Notizen.

- Pallas'sche Eisenmasse. An einem Orte Ihrer Annalen habe ich die Vermuthung aufgestellt gefunden, dass die Pallas'sche Eisenmasse wohl ganz zerstückelt sey '). Ich trug daher auf eine Wägung derselben an. Sie beträgt noch gegenwärtig 31 Pud 30 Pfund =1270 Pfund Russisches Gewicht, hat also im Ganzen einen pur unbedeutenden Abgang erhalten, der größtentheils in der Liberalität der Academie seinen Grund hat, da man aus ihren Protocollen ersieht, dass mehren Gelehrten Stücke davon geschenkt worden sind. (Aus einem Schreiben des Hrn. Academikers Hefs.)
- 2) Erfahrungssätze über den Stand der Ostsee.
   Wenn bei Windstillen oder leichtem östlichen Winde der

<sup>1)</sup> Annal. Bd. XXXIII S. 123.

der Pregel einzulaufen anfängt und dadurch der Wasserstand erhöht wird, so lässt sich mit Wahrscheinlichkeit auf Eintritt eines nördlichen Windes schließen, indem die Wassermenge, welche hier hohes Wasser verursacht, aus dem Finnischen Meerbusen herabgetrieben wird. — Wenn mit stark eingelaufenem Strome viel Wasser nach Königsberg oder Elbing strömte, so staut das Wasser bei der Ausströmung aus dem Haffe hier anfänglich höher an, als es bei der Einströmung am Pegel gestanden, selbst wenn die Windrichtung das Ausströmen nicht hindert; weht der Wind aber aus See, so ist das Anstauen um so bedeutender. (Aus einem Schreiben des Hrn. Navigationslehrer Bannasch.)

3) Aale im artesischen Brunnen, - Vor längerer Zeit (Ann. Bd. XXI S. 353) theilten wir die Nachricht mit; dass ein artesischer Brunnen in Tours verschiedene Ueberreste von Pflanzen, namentlich frische Stängel und Wurzeln von Sumpspslanzen, mehre Arten von Saamen, so wie auch Süsswassermuscheln und Landschnecken ausgeworfen habe, zum Beweise, dass das Wasser dieses Brunnens von der Erdobersläche herstammen, und durch förmliche Kanäle bis zu dem Orte seines Ausslusses gelangt seyn müsse. Ein Seitenstück zu dieser Thatsache hat vor Kurzem Hr. Girardin, Prof. der Chemie zu Rouen, der Pariser Academie von einem zu Elbeuf gebohrten Brunnen berichtet. Aus diesem Brunnen sind nämlich kleine lebendige Aale hervorgekommen. Die Angabe darf nicht in Zweisel gezogen werden, da die Thiere nach Paris gesandt und von Hrn. Dumeril untersucht worden sind. Der Brunnen liegt unweit der Seine und hat eine Tiefe von 149,4 Meter; er entspringt in dem unter der Kreide liegenden Grünsand. Sein Wasser sprudelt reichlich, hat die Temperatur 16° C., hält wenig Kalk, und ist für gewöhnlich sehr klar. Merkwürdig ist noch, dass es 24 Stunden nach einem Gewitter und heftigen Regen durch eine große Masse Thon stark getrübt

37

wurde, so dass es im Anschen dem Wasser der Seine nach anhaltendem Regén glich. (L'Institut, No. 127 p. 331 und No. 130 p. 360) 1).

- 4) Sternschnuppen. Seitdem wir in diesen Annalen (Bd. XXXIII S. 129) von dem so merkwürdigen Stemschnuppenregen, der in der Nacht vom 12. auf den 13. November 1833 in Nordamerika beobachtet wurde, Bericht erstatteten, und dabei auf die rathselhafte Wiederholungen solcher Erschemungen fast genau an demselben Tage verschiedener Jahre (vom 11. auf den 12. November 1799 (in Amerika) vom 12. auf den 13. November 1832 (in Europa) und 1833 (Amerika), vom 13. auf den 14. November 1834 (Amerika)) aufmerksam machten, sind noch ein Paar Beispielle der Art zur öffentlichen Kunde gelangt, zur fernerweitigen Bestätigung, dass zwischen der Jahreszeit und dem Auftreten von dergleichen Pisnomenen irgend ein Causalnexus obwaken müsse. Kurzem nämlich hat Hr. Arago der Pariser Academie angezeigt, dass er von Hrn. Berard einen Brief erhalten habe (von woher ist nicht gesagt), nach welchem derselbe in der Nacht vom 12. zum 18. Nov. 1831 eine große Anzahl von Sternschnuppen zu beobachten Gelgenheit hatte. Ferner berichtete ihm Hr. Millet d'Aubenton, dass dieser am 13. Nov. 1835 um 9 Uhr Ab. im Arrondissement Belley, Departement Ain, ein Fenermeteor beobachtete, welches in der Gemeinde Belmont zersprang, und zwar über Häusern mit Strobdächern, die es entzündete. Derseibe will auch zwei eigroße Stücke
  - 1) Achnliches ist im J. 1831 bei einem artesischen Brunnen zu Bochum in Westphalen beobachtet. Dieser einige Jahre früher angelegte Brunnen verlor im Juni 1831 sein VVasser. Man bohrte ihn darsuf tiefer aus, bis zu 143 Fuls Tiefe, worauf er wieder reines VVasser in großer Fülle gab. Als man am andern Morgen die Bretter fortnahm, mit denen er zugedeckt worden, fand man in dem VVasser 15 bis 20 lebende Fischehen (augeblich Gründlinge).

gafunden haben, die ganz die Beschaffenheit eines Aërolithen besafsen. (L'Institut, No. 134 p. 386) 1).

- 5) Merkwürdiges Stück Bernstein. In der vorletzten Versammlung britischer Naturforscher (zu Edinburgh 1834) sprach Hr. Dr. Brewster über ein merkwürdiges Stück Bernstein, welches von Hrn. Swinton aus Indien mitgebracht und im Königreich Ava gefunden warde. Es hat die Größe eines Kindskopfs, und weicht sewohl im Ansehen als in seinen physikalischen Eigenschaften beträchtlich von dem gewöhnlichen Bermstein ab. Am merkwürdigsten unterscheidet es sich aber durch den Umstand, dass es, pach verschiedenen Richtungen hip, von Adern einer krystallisirten Substanz durchsetzt ist, welche an einigen Stellen so dünn wie ein Blatt Papier, an auderen aber etwa 70 Zoll dick sind. Aus dem dicksten Theil einer solchen Ader konnte Hr, B. ein Bhomboëder herausspaken, und durch die Winkel desselben wenigstens ermitteln, dass die krystallisirte Substanz entweder reiner oder takkerdehaltiger kohlensaurer Kalk sey. (Report of the fourth meeting of the british Assoc. p. 574.)
  - 6) Structur des Diamants. Veranlasst durch
  - 1) Auch im Jahr 1822 wurden, aufolge einer in diesen Annalen (Bd. II S. 219) von Hrn. Director Klöden gegebenen Notiz, an die mich Hr. Prof. Dove kürzlich erinnerte, gerade am 12. und 13. Nov. Abonds in Potsdam mehre ungewöhnlich große Sternschnuppen beobachtet. Vermuthlich würden sich bei sorgfältiger Durchsicht der ölteren Nachrichten von Sternschnuppen noch mehre Belege für die kosmische Bedeutung jener Tage auffinden lassen; doch wird man sich auch auf Ausnahmen gefäst machen müssen. So z. B. war es die Nacht vom 6. auf den 7. December 1798, in welcher der verstorbene Brandes auf der Fahrt von Haarburg nach Buztehude, vom Postwagen aus, wo er nur den fünften Theil des Himmels überschauen konnte, innerhalb vier Stunden nicht weniger als 480 Sternschnuppen zählte. (Gilb. Ann. Bd. VI S. 231.) Für die Wiederholung dieser Meteore am 12., 13. oder 14. Nov. hätte man bis jetat die Jahre: 1799, 1822, 1831, 1892, 1883, 1884 und 1835.

neuere Beobachtungen über das Muttergestein des Diamants in Indien (nach Dr. Voysey: in Südindien: Sandsteinbreccie der Thonschiefersormation; nach Kapitain Franklin, in Bundel Kund; Sandstein (new red sandstone von England)), und die dabei geausserten Meinungen über die Entstehung dieses Edelsteins, hat Hr. Dr. Brewster neuerlich seine. älteren Beobachtungen über das polarisirende Gefüge, das gewisse Diamanten in der Nähe kleiner von ihnen eingeschlossenen Luftbläschen offenbaren (siehe diese Annal. Bd. VII S. 484) wieder aufgefrischt und mit einigen neuen Bemerkungen versehen. Im polarisirten Lichte (bei senkrechter Stellung des zerlegenden Turmalins gegen die Polarisationsebene des einfallenden Lichts) zeigen solche Diamanten um jedes Luftbläschen vier helle Sectoren, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz. Und wenn man ein Gypsblättchen; welches das Blau zweiter Ordnung der Newton'schen Skale liefert, vor dem Diamant einschaltet, so dass seine Axe mit dem Radius zweier gegenüberstehenden Sectoren zusammenfällt. so sinkt in diesen Sectoren das Blau auf das Roth erster Ordnung herab, während es in den beiden anderen darauf rechtwinkligen Sectoren zum weisslichen Gelb zweiter Ordnung erhoben wird. Daraus schliesst Dr. B., dass die Polarisation in den Sectoren negativ sey wie im Kalkspath, und dass sie durch eine von den Höhlungen aus wirkende Compressionskraft erzeugt worden sey. Solche Compression in der Masse in unmittelbarer Nähe von Luftbläschen oder Höhlungen findet sich, nach B., nirgends in den auf feurigem Wege entstandenen Mineralien, und er schliesst daraus, die Weichheit, die der Diamant unzweifelhaft ehemals besessen, sey die eines halb eingetrockneten Gummis gewesen. (Philosoph. Mag. Ser. III Vol. VII p. 249.)

7) Manganreaction. — Nicht selten hat ein Chemiker Körper qualitativ zu untersuchen, ohne jedoch, wie z. B. auf Reisen, eine ausführliche Analyse derselben un-

### Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I Fig. 1 bis 7, sur Anmerkung S. 30. — Fig. 8 und 9, Mohr, S. 224 und 225.

Tef. II. Ehrenberg, S. 237.

Taf. III, Quenstedt, Fig. 1 S. 245; Fig. 2, S. 248; Fig. 3 and 4, S. 249; Fig. 5, S. 250; Fig. 6, S. 268; Fig. 7, S. 250.

Taf. IV, Fig. 1 und 2, Bannarch, S. 210. — Fig. 3. 4. 5, Neeff, S. 352. — Fig. 7. 8. 9, Jacobi, S. 367.

Taf. VI, Fig. 1 and 2, Quenstedt, S. 370. — Fig. 3 bis 10, Bunsen, S. 405 and ff. — Fig. 11 bis 14, Miller, S. 476 bis 478. — Fig. 15, 16, 17, Faraday, S. 508.

Die Tafel V hat für einen künstigen Band zurückgelegt werden müssen.

Außerdem findet sich in diesem XXXVI. Band der Text zur Taf. II Bd. XXXV Fig. 14 bis 16, Nobili, S. 526 und 540. — Fig. 17, Boussingault, S. 449. — Fig. 18 bis 24, Pinsud, S. 548 bis 551.

### Beriehtigungen.

Seite 378 letzte Zeile 1. Sexpențin statt Olivin.

- 411 Z. 14 l. NH4 Cl st. NH4 Cy.

— 426. Zum Aufsatz des Hrn H. He's. — »Ich gab S. 426 an, dass das ölbildende Gas von der Naphta verschluckt werde, diese Angabe beruht auf einem fräheren Versuche, und ist wohl nicht rightig. Ich habe mich gegenwärtig überzeugt, dass wenn des Gas sorgfältig von dem ihm anhängenden Aether gereinigt worden int, es von der Naphta nicht absorbirt wird. Es ist also auch die unter No. 5, am Ende der Abhandlung (S. 435) gemachte Folgerung als ungültig zu betrachten.«

H. Hefs.

Gedruckt bei A. W. Schagle in Berlin.

ternehmen zu können. Methoden, die in möglichst kurzer Zeit möglichst vollständige Resultate geben, sind daher fast jederzeit erwünscht. Dieser Forderung entspricht zwar am meisten das Löthrohr: indess ist zu dessen erfolgreichem Gebrauch eine Fertigkeit ersorderlich, die nicht ein Jeder besitzt; Erkennungsmethoden dürsten daher den Vorzug verdienen, die eben so kurz und einsach, auch bei minder Geübten einen zuverlässigen Ersolg haben.

Oesters hatte ich käusliche Pottaschesorten sowohl als verschiedenerlei Arten von Seifen zu untersuchen, und bemerkte, dass, nachdem die Pottasche im Platintiegel geschmolzen oder die Seife ') verkohlt, eingeäschert und der Rückstand in Flus gebracht, und auf die geschmolzene Salzmasse ein Tropfen verdünnter Salzsäure gesetzt worden war, derrelbe sich mit einer feurig rosenrothen Aureole umgab, die aber verschwand, sobald man den Tropfen darüber gleiten ließ, während sich ein neuer solcher Rand jedesmal erzeugte, wo der Tropfen Säure an die noch trockne Salzmasse gränzte. Bei näherer Untersuchung zeigte jede Salzmasse, welche diese Erscheinung darbot, einen Mangangehalt, wovon jener herrührte. Die nähere Erklärung dieses Phänomens ist unnöthig, da Mitscherlich's schöne Entdeckungen im Gebiete der Manganverbindungen keinem Chemiker unbekannt sind.

Jedenfalls bietet diese Erscheinung ein bequemes Mittel dar, in vielen Fällen die Gegenwart des Mangans ohne weitere Untersuchungen nachzuweisen, indem es zweifelsohne auch in allen jenen Fällen anwendbar ist, wo Fossilien mit Kali, Natron oder Baryt aufgeschlossen werden, und man die geschmolzene oder zusammengesinterte Masse in Chlorwasserstoffsäure auflöst, wie es meistens der Fall ist. (J. v. Kraskowitz in Wiener. Neustadt.)

<sup>1)</sup> Diels fand ich jedoch größstentheils nur bei Kali-, seltner bei Natronseisen. Die letzteren sind wahrscheinlich nur dann manganhaltig, wenn sie durch Zersetzung einer Kaliseise durch Kochsalz erhalten worden sind, und das Mangan aus der Pottasche oder kalihaltigen Aschenlauge in die Natronseise übergegangen ist.

Meteorologische Beobachtungen, angestellt in Berlin. — September 1835.

.	_!	Þ.	Þ.	`:	٦.	بر	ht.	ŗ			٠		_	_	•	<u>.</u>	4	;			.•	_:
ن	3 U.	ht. ht.	۲ ۲	Pq	<u>ب</u>	'n	þt	Þ.	· -	79	Pq -		*	•	Pa	4	<u> </u>	7	P	PG.	4	<u> </u>
Wette	12 U.	þť	ht. ht.	l. bd.	ht. ht.	bt. bt.	ht. ht.	bt. ht.	þď.	ht.	ht. w.		æ	*	he.	ht	ht	F.	h.		Pq.	þ;
>	9 U.	ht. ht.	ht. ht.	l. bd.	l. bd.	ht. ht.	ht. ht.	bd. nb.	pq.	*	bd.		pq.	ht.	ht.	<b>%</b>	Ŋ.	. Pt	ht.	,e:	pq.	þť
	3 U.	NO.	Š.	XV.	ö	ઝ	80.	N.	NO.	WSW.	NW.		Š	SW.	•	ż	0	.80:	80.	A	s,	SW.
Wind.	12 U.	NO.	NW.	NW.	0	s.	so.	N.	NO.	WSW.	WNW.		SW.	WSW.	0:	NW.	0	080	so.	S.	S.	SW.
	9 U.	NO.	ONO.	WNW.	80.	80.	<b>SO</b> .	WSW.	NO.	3	Š		Ś	SW.	. so.	N.	z	SO	t so.	1 80.	SW.	S
er R.	3 U.	+14.2	+14,7	+15,4	+17,8	18,6	+18,3	+18.7	+17.4	14.8	+13.0		+13,8	+12,9	+13.5	+14.5	+16.9	15.4	+14.4	+13.0	+15.6	+19,0
Thermometer R.	12 U.	+13.7	+14.2	+15,1	6,91+	+17,5	+18,5	+15.8	+16.5	15.8	13.0		+11,2	12.8	13.8	13.5	14.9	14.0	13.3	11.8	12,9	
The	9 U.	+10.7	+10,7	+111.7	+13,3	+13.7	+14,3	13,5	+12,7	147	+10.6		+10,9	+10.1	111.8	101	11.0	1113	1110	9.6	111.5	13,5
Thermograph.	Max.	+14,5	+15,1	+16,7	+18,3	18.9	19.0	+18.3	18.2	15.2	130	-	+14.0	13,3	147	14.8	16.8	5.5	1145	13.5	115.7	+19,4
Therm	Min.	1'9 +	+ 4,4	6.9	+ 8.8	+ 8.6	+10.2	0.11	+12.2	161	174	-	9.9 +	19	+ 68	6.8	8.5	73	6.7	7.	9.8	+ 9,4
0° R.	3 U.	38.06	39,24	38.78	37.06	36.44	36,63	36.53	32.87	20.83	32,70	·	32.33	34.05	32,99	35,15	37.41	81.9	35.34	35.58	35.40	35,17
Barometer bei 0° R.	fau.	38.10	39,43	39,11	37.45	38.74	36.73	37.05	33.67	90 70	32.46		32.24	34.21	32.98	34.77	37.65	38.60	7.78	35.50	35.74	
Baron	9 U.	38.00	39.48	39.31	37.78	37 09	36.76	37.21	34.31	20.00	39,08	<u> </u>	82.08	34.33	33.33	34 43	2,7	36.00	3	5,5	3,5	35.45
,	ý N	-	67	07	7	16	œ		· ot	-	9	1	-	6	2	2 2	¥	?	1	3	2	202

-
$\overline{}$
٠:
8
ை
1835.
_
ş
¥
9
•
8
خة
-
a.
ē
S

Wetter	9U.   12U.   3U.	. Bt.	ht. ht. ht.			- H	<u> </u>	- -	- tr		- Fr		,	-		
	3 U.	S.	Ś	WNW.	880.	SW.	SO.	SSW.	8	SW.		 	bis 10	- 20	등 응	-
Wind.	12 U.	SW.	s.	ż	s,	Š.	<b>S</b> 0.	SSO.	SW.	WSW.	o ·		vora 1	. 11	. 21	_
	9 U.	WSW.	SW.	SW.	880.	WW.	o.	s.	W.	Š.	, SO.		Mittel	•	•	
ter R.	130.	1+18.7	+19,8	<u>.</u>	_	<del> </del>	士	118,0	14.5	1 +12,6			62,91+0	9+14,43	8+18,00	1001
Thermometer R.	90. Izb	15,1 +18,0	16,0 1+18,0	15,0 +19,0	+	15,6 120,0	13,1 +16,3	<del> </del>	12,2   +15,0	8,9 11,0	9,7 +14,1		12,59 + 15,7	11,13 +13,0	13,58 1 + 17,0	32   67 01
Thermograph.	Max.	1+19,0	+20,6	+20,5	+50,5	+20.5	+17,8	180	+15.2	133	+15,5  +		1+16,77+	+15,27+	十60,81十	2001
-	Min.	9 +11,6	+13,4	3 + 18,9	6,11+8	6,11+6	4 +12,0	7 11.9	1 92	5 + 3,2	+ 4.8	_	1 + 8,67	3. 7.60 1.60	2710,28	1000
bei 0° R.	,   3 U.	0 37.29	8 36,15	6 35,7;	_		9 33,64	_	32,15	8 35.85	-		4 35,81	_		-
Barometer bei 0º R.	.   12 U.	_	6 35,68	_							÷		0 36,04	_	-	_
Tag h Bar	9 U.	-	22 35,86	_	-	_	-	-	_			-	36,20	35,1	35,1	200

N.=Nebel; r.=regnigt; R.=Regen; Sn.=Schnee; Rf.=Reif; St.=Starm; st.=starmisch; G.=Ge-witter; Gw.=Gewitterwolken; H.=Hagel. - Höhe des Barometers über dem Straftenpflaster = 16,5 ht. ht. = ganz heiter; ht. = heiter; w. = wolkig; v. = vermischt; bd. = bedeckt; t. = trübe; n. = neblig; Par. Fuls. - Angabe seines Standes, der Ueberschuls über 300 Par. Lin. Erlänterungen.

Meteorologische Beobachtungen, angestellt in Berlin. - October 1835.

9 U.	-					÷	-	-				-		
32	i i	12 U.	3U.	Mis.	Max.	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3U.
2		31,74	31,57	+10,1	+15.0	+12,3	+15,2	0'91+	SO.	sso.	80.	þ	þ;	<b>.</b>
3		33,37	33,19	十 9.4	十13,8	十 10,8	+13.7	+13,2	. M	W.	SW.	pq.	- bd.	ht.
8		31,96	31,36	2:2	+15,2	7.0°7	+14,5	+15,0	SSO.	.08	so.	þt.	Pt.	þť.
8		31,49	31,55	十82	+11,9	†6 +	+11,2	+11,5	SW.	W.	N.	æ	pq.	pq.
8		33.88	33,97	+ 6,3	+14.2	+ 9,4	+12,0	+12,6	SW.	W.	W.	þť.	þť.	ht
35		35,55	35.65	1.0	+13.7	100	+12,6	+12.2	W.	W.	W.	نه	<b></b>	ند
98	_	36.23	36.19	+ 6.2	+12.6	+ 99	+12.6	0.6 +	SW.	W.	NW.	Pt.	Þť:	R. GW.
88		37.96	37.12	1 23	6	+ 5.5	+ 8.5	1 8.0	NW.	0	0	- P	P.	pt.
3		30,72	30.00	4.0	13.4	4	11.5	12.6	80.	SW.	SW.		<u>بر</u>	>
25		23.97	22.89	8	11.5	1 9.6	1 9.5	+10.9	S.	s.	Ś	æ	æi	4
: 					-	: 				1				
27		28.11		+ 5.2	+ 9.4	4 7.0	+ 88		W.	SW.	•	<i>\</i>	<b>.</b>	٠,٠
8		30.07	30.13	9:	+ 7.2	+	+ 7.0	+ 7.0	SW.	s,	s.	ht	æ	ئر. ئر.
8		34.68	34.68	3.6	-1	1	1 8.0	1.88	W.	×.	SW.	2	÷	ë
34	34,19	34.59	35.25	+ 5.9	1 90	+ 7.6	8.8	+ 7.0	NW.	WNW.	NW.	ht.	pt.	þt.
36		36.57	36.74	+ 4.3	+	+ 6.0	+		NW.	NW.	NW.	þt.	<b>&gt;</b>	bt.
8		39,48	39,08	+ 2,2	_	+ 20	+ 80	1.8	NW.	s.	NW.	<b>.</b>	þţ	<b>.</b>
8		39,07	39,34	+ 2,2	17.	+ 3.3	+	+	0	NO.	0	÷	۶	<u>د</u>
4		40,22	39.88		-	+3.1	+	+	NNO.	NO.	NO.	ž	þď	Pt.
8		37,69	37,04			+ 6.7	+ 5,8	1	NO.	NO.	NO.	Þď.	pq.	Pq.
36	_	36.50	36.29	_	_	+43	1.0	+	80.	S.	80.	Pq.	÷	- pq

### (October 1835.)

-	_	Rarometer bei 0º R		. Therm	Thermonush .	į E	Thermometer	· «		M			Ŵ	
Lag.		11 61	128		M	110	19 11	1	o rr	19.11	11.6	E 6	19 11	100
					INTERY.			3	j				j	
2	36,01	35,73	35,38	+ 3,1	+ 6.0	+ 4.1	+ 5,3	+ 5.8	SW.	SW.	WW	þq	þ	Þď.
Z	36,05	38,98	35,57	+ 2,3	+ 7.7	3,6	0,7 +	+ 7,3	N.	Š	0	ht. ht.	ht. ht.	þt.
23	34,82	34,80	34,74	+ 4,7	1,7,7	+ 6,2	+ 7.2	1,7 +	80.	080	<b>SO.</b>	Þq.	Þď.	Pq.
77	35,54	35,93	36,18	+ 5.0	6,8 +	1 6,0	+ 7,4	+ 7.8	s,	SW.	SW.	bd. t.	pq.	, Pt
25	36,93	37,00	36,82	+ 5,8	+10,4	+ 7.2	+ 9,4	+ 9.7	s,	Ś	s.	pq.	þt.	Þď.
<b>9</b> 2	34,18	33,76	33,11	+ 5,2	10.7	+ 62	+ 9.3	+10,2	s,	<b>S</b> 0.	<b>S</b> 0.	ht	ht.	ht. ht.
27	34.93	86,78	35,03	4.5	+ 9.4	+ 6.4	+ 84	8.3	SSW.	SW.	SW.	<b>,</b>	<b>;</b>	¥
88	35,31	35,39	35,67	1 5,2	1.7.7	+ 5.7	+ 1.5	+ 6.7	N.V.	XW.	X.	bd. r.	₽q.	þ <b>ď.</b>
53	37.97	38,16	38.28	- <del> </del>	+ 6.9	1.6	15.8	1 6.3	N.	N.W.	XX.	bd. t.	Þq.	Þď.
කි	37,73	37,64	37,67	2,3	+ 8,1	3,8	1.5.5	+ 8.0	SW.	SW.	NW.	pq.	Pq.	٤.
ន	37,71	37,43	36,83	+ 2,4	1+ 7,7	+ 3,1		6,2	WNW.	WNW.	ż	ht.	ht.	P.
	33,00	37,69	32,35	58'9 士	+13,04	+ 9,59	+12,13	+12,10	Mitte	l wow l	bis 10			
	35,63	35,70	35,84			+ 5,34	+ 7,37	06.30 +	ı	- 11	- 20		-	
	36,11	36,07	35,94	+ 4,1	+ 8,3	+ 5,22	十7,12	十 7,37	•	- 21	31			
	34,94	34,86	34,75			十6.72	1+8,87	+ 8.66	•		. 31			•

ht. ht. =ganz heiter; ht. =heiter; w. =wollig; v. =vermischt; bd. =bedeckt; t. =trübe; n. =neblig; N. = Nebel; r. =reguigt; R. = Regen; Sn. = Schnee; Rf. = Reif; St. = Sturm; st. = stürmisch; G. = Gewitter; Gw. = Gewitterwolken; H. = Hagel. — Höhe des Barometers über dem Strafsenpflaster = 16,5 Par. Fuß. — Angabe seines Standes, der Ucherschuß über 300 Par. Lin. Erläuterungen.

Meteorologische Beobachtungen, angestellt in Berlin. - November 1835.

	٠.	۱.		:	_		,	_•	_•	•	_•		<u>ب</u>	ř	Ĭ.	يَد	ید		4		æi
٠	3 U.	*	<u>*</u>	-	•	>	<b>.</b>	Pq	Þď.	7	<b>Pq</b> .	P	bt. bt	bt.	bt. 1	ht. 1	ht. h	Ž	Pq.	ħ.	Þď.
Wetter	12 U.	bt.	ht	ht. ht.	pq.	<b>,</b>	<i>&gt;</i>	Þď.	Þď.	Þď.	Z	Þď.	ht. ht.	bt. bt.	ht. ht.	bt. bt.	bt. ht.	Þď.	bd. r.	>	bd.
	9 U.	<b>.</b>	ht. ht.	ht. ht.	l bt.	Pq.	ht.	Þď.	Pq.	ht. ht.	Pq.	Þ.	ht. ht.	ht. ht	bt. bt.	ht ht.	bt. ht.	ht. ht.	bd. r.	♣d. St.	bt. ht.
	3 U.	NW.	NW.	ż	WNW.	NW.	NX.	ż	NW.	<u>.</u>	o N	SW.	ó	ં	જ	Ö	Š.	SW.	SW.	N.	.s
Wind.	12 U.	W.	NW.	z	NNW.	NW.	X X	z	NW.	OZ	NO.	W.	<b>S</b> 0.	Ö		ÓZ	Š	SW.	SW.	NW.	wsw.
	9 U.	WW.	NNW.	NZ NZ	ż	WSW.	N.W.	NO.	NW.	ONO.	NO.	SW.	ó	ò	જ	ó	ż	SSW.	SW.	SW.	Ř.
er ER	3 U.		_	-	_	+ 1,5	Ξ		-		1 2,3		+ 0.5			32		+ 0,5			+ 2,5
Thermometer	12 U.	4 5,5	٠.			+ 1,4			-			1.3	0,0	2,0	٠.		- :		•		+ 2,3
The	9 U.	+ 2,4	1,2	1,0	2,3	0.7	67	0,7	8,0	1,2	- 1,3	٠.	1 30	တွ	6,3	6,5	6,3	4,9	2,5	4,1	8,0
Thermograph.	Max.	+ 6,5	+ 4,5	+ 3,3	+ 1,7	+ 23	<b>₩</b>	+ 2,2	+ 30	1,2	- 1,2	4 0.2	100	- 1,6							+ 81
Therm	Min.	١.	十 0,7			60			_	_	- 2,2	6.3	13,7			7,4	7.4		0,1	8,8	8,0
0° R.	3 U.	36,08	39,01	39,50	39,85	39,02	38,23	39,17	39,06	39 68	41,01	37.60	38,43	88,88	38,63	37,09	35,79	34,29	31,36	32,04	36,9H
Barometer bei 0° R.	12 U.	36,18	39,17	89,68	40,25	39,28	38,76	39,07	98,08	39,41	41,20	38,35	38,17	40,17	38,95	37,69	35,59	34,64	31,85	31,21	37,06
Baron	90	36,10	89,13	39,64	40,30	39,36	88,50	38,97	39,43	38,25	41,09	39.04	37,70	40,07	39,19	88,33	35,52	35,36	32,08	28,46	36,83
Tae.		1	69	ಣ	4	20	9	2	<b>9</b> 0	<b>6</b>	2	=	13	13	14	15	16	17		19	8

# (November 1835.)

	3U.	6 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	.= neblig: . G = Ge- ter = 16,6
Wetter.	12 U.	bd. bd. br. hr. br. hr. br. hr. br.	10
	9 U.	bd. bd. hr. hr. hr. bt. bd. r. bd. r.	hedecki; t. Sturm; st. über dem S
	3U.	ا تولوان کې د لونو	
Wind.	12 U.	80.00 80.00 80.00 80.00 80.00	
	9 U.	SW. SW. SSO. SO. SO. SW. SW.	Mitt
Thermometer B.	12U.   3U.	######################################	1,32+1,45 - 0,33+ 0,39 + 5,23+ 5,49 + 2,27+ 2,44  1,=heiter; w.= 1; R.=Regen; 1; R.
	9 U.	4.0.4.0.1.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.	— 0,46 — 2,72 — 3,01 — 2,06 — regnig Gewitten
Thermograph.	Max.		1,44 + 2,15 - 3,99 + 0,62 - 1,87 + 5,93 - 2,43 + 2,90 ht. ht. = ganz   N. = Nebel; r. witter; Gw. = Par. Fuls
Thorn	Min.	+++++    +++ 84141111144	1111
i 0° R.	3U.	35,86 36,19 37,28 39,84 39,77 33,20 33,46 34,64 33,02	a 37,08
Barometer bei 0° R.	12 U.	36,28 36,77 39,77 40,18 38,10 35,02 32,44 34,63 33,21	59,25 16 36,37 35,20 11 37,28 35,99 Erläuterungen.
Baror	9 U.	36,66 36,07 36,07 36,16 39,46 38,64 32,31 32,31 33,61	27.23 27.23 27.23 27.23 27.23 27.23 27.23
Tak.		222222222	

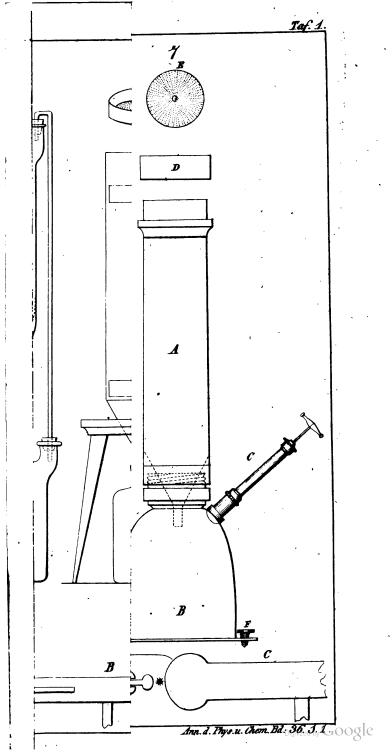
Meteorologische Beobachtungen, angestellt in Berlin. - December 1835.

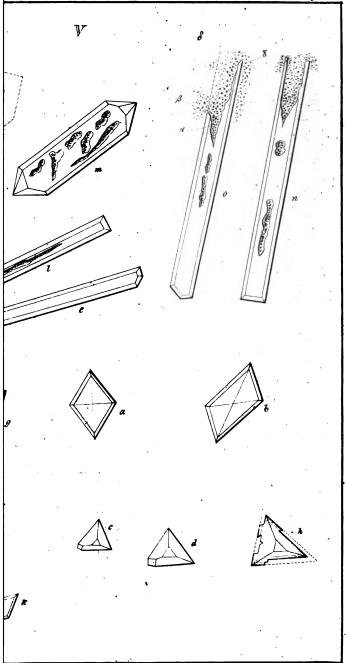
3.6.3 Hi 6 Holt Hax. 9U. 12U. 3U. 9U. 12U. 9U. 12U. 9U. 12U. 9U. 12U. 9U. 12U. 9U. 9U. 9U. 9U. 9U. 9U. 9U. 9U. 9U. 9	Baron		Barometer bei	i 0° R.	Thermo	ograph.	Ther	ermometer	er R		Wind.		A	Wette	
63 + 1,6 + 6,1 + 2,9 + 5,2 + 5,5 S. S. S. S. S. S. B.	9 U.   12 U.   3			ij	Min.	Max.	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	.9 U.	12 U.	3 U.
95 + 1,4 + 5,7 + 2,7 + 5,2 + 5,7    96 + 2,7 + 6,4 + 4,3 + 6,1 + 6,3    70 + 1,6 + 5,2 + 2,4 + 3,9 + 4,9    70 + 1,6 + 5,2 + 2,4 + 3,9 + 4,9    80 + 3,4 + 6,9 + 4,7 + 5,9 + 5,7    80 + 3,4 + 6,9 + 4,7 + 5,9 + 5,7    80 + 1,5 + 0,0 + 0,1 + 2,8 + 0,7 + 1,7 + 1,1    81 + 1,0 + 1,0 + 1,2 + 1,2 + 1,2 + 1,3 + 1,2 + 1,3 + 1	33,60			33,63	_					s0.	S.	S.	bd.	Pq.	۶.
86 + 2,7 + 6,4 + 4,3 + 6,1 + 6,3 SW, SW, SW, W, W	34,15			37,03	_		-			'n	SW.	SW.	ht.	bd. r.	bd. r.
70 + 1,6 + 5,2 + 2,4 + 3,9 + 4,9 - 50. So. W. With his bid.  50 + 3,4 + 5,9 + 3,7 + 4,0 + 1,5 W. WSW. W. W. With his bid.  50 - 1,5 + 0,7 + 1,7 + 1,1 W. WW. WW. Bid. r. bid. r.  70 - 1,5 + 2,0 + 0,7 + 1,7 + 1,1 W. WW. WW. Bid. r.  71 - 1,5 + 2,0 - 0,2 - 1,3 - 0,3 SSO. SO. SO. Bid. So. Bid. So.  72 - 6,0 - 4,8 - 5,9 - 4,7 - 5,8 NNW. NWW. Bid. So.  73 - 6,0 - 4,8 - 5,9 - 4,7 - 5,8 NNW. NWW. Bid. So.  74 - 6,0 - 4,8 - 5,9 - 4,7 - 5,8 NNW. NWW. W. With his bid.  81 - 10,8 - 5,4 - 9,7 + 6,0 - 6,3 NWW. SWW. WW. Bid. Bid.  81 - 10,3 - 3,2 - 6,8 + 4,5 - 3,2 SWW. SWW. WW. Bid. Bid.  71 + 1,5 + 2,4 + 1,7 + 2,2 + 1,3 + 0,5 SWW. WW. WW. WW. Bid. bid.  72 + 1,1 + 1,4 + 1,3 + 1,3 + 0,5 NWW. WW. WW. WW. Bid. r.  83 + 0,2 + 1,2 + 1,2 + 1,3 + 0,5 NWW. WW. WW. Bid. r.  84 + 0,3 - 1,6 + 0,6 - 0,7 - 1,8 + 2,2 W. WW. SWW. SWW. Bid. bid.  85 + 0,3 - 1,6 + 0,6 - 0,7 - 1,8 + 2,2 W. WW. SWW. SWW. Bid. bid.  84 - 1,7 - 5,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. O. Do. Bid. bid.  85 - 1,7 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. O. Do. Bid. So. Bid.	36,59		_	36,86	_					SW.	S.W.	SW.	ν.	ht. ht.	ht. ht.
67 + 3.4 + 6.2 + 4.7 + 5.9 + 5.7 SW. WSW. W. Nr. ht. ht. bd. r. 95 + 3.7 + 4.0 + 1.5 W. WW. NW. NW. bd. r. bd. r. 97 - 0.1 + 2.8 + 0.7 + 1.7 + 1.1 W. NW. NW. NW. bd. so. ht. ht. ht. s. 6.0 - 4.8 - 5.9 - 4.7 - 5.8 NNW. NW. NW. bd. So. bd. So. bd. So. bd. So. 10.0 - 10.3 - 3.2 - 6.8 + 4.5 - 3.2 SW. SW. NW. NW. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht		35,62	_	35,70			•			-80.	80.	· S	ht. ht.	ht.	ht. ht.
95 + 34 + 5.9 + 3.7 + 4.0 + 1.5 W. W. NW. NW. bd. Sn. bt. 79 - 1.5 0.0 - 0.1 + 2.8 + 0.7 + 1.7 + 1.1 W. NW. NW. bd. Sn. bt. 75 - 1.5 0.0 - 0.1 + 0.2 - 0.3 SN. SN. SN. SN. SN. SN. Bd. bd. bd. Sn. bt. bt. bd. Sn. SN. SW. W. W. W. W. bd. bd. bd. Sn. SN. SW. SW. Bd. bd. Sn.		36,72		36,67						SW.	WSW.	W.	ht. ht.	pq.	Ъф. г
07 - 0,1 + 2,8 + 0,7 + 1,7 + 1,1 W. NW. NW. NW. bd. Sn. ht.  79 - 1,5		36,27	_	35,95	_		•			``	W.	z	bd. r.	· bd. r.	æ
79 - 1,5	36,96 37,03	37,03	_	37,07						Š.	NW.	NW.	bd. Sn.	ħ.	ht. ht.
76 - 2,0 - 6,2 - 1,3 - 6,3 - 6,3 SSO. SO. SO. bd. Sn. bd. Sn. bt. ht. ht. bt. bd 4,8 - 5,9 - 4,7 - 5,8 NNW. NNW. N. v. ht. ht. ht. ht. bt. bd 1,3 - 6,6 - 6,3 NWW. NWW. NWW. ht. ht. ht. ht. bd 3,2 SWW. SWW. SWW. bd. bd. Sn. bd 3,2 SWW. SWW. WW. bd. Nbl. bd. Sn 3,2 + 1,3 + 1,3 + 1,3 SWW. SWW. WW. WW. bd. bd. bd 5,4 + 1,7 + 2,2 + 1,8 WW. WW. WW. WW. bd. bd. bd. bd 1,1 + 1,4 + 1,3 + 1,3 + 0,5 NWW. WW. WW. WW. bd. t.		36,87	~	36,79			-			NW.	NW.	N.	pq.	pq.	pq.
24 - 6,0 - 4,8 - 5,9 - 4,7 - 5,8 NNW. NNW. N.		33,47		32,76					_	880.	80.	80.	bd. Sn.	bd. Sn.	Pq.
61 -10,8 - 5,4 - 9,7 + 6,0 - 6,3 NWV. NWV. NWV. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht	38,72 39,53	39,53		40,24				•	_	NNW.	NNW.	z	۷.	ht. ht.	ht. bt.
61 -10,8 - 5,4 - 9,7 + 6,0 - 6,3 NW. NW. NW. NW. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht. ht	_			•					_				,		,
90 -10,3 - 3,2 - 6,8 + 4,5 - 3,2 SW. SW. SW. bd. bd. bd. Sn. 559 + 0,2 + 2,4 + 1,7 + 2,2 + 1,3 + 1,3 SW. WY. WY. WY. bd. Nbl. bd. bd. 71 + 1,5 + 2,4 + 1,7 + 2,2 + 1,8 W. WY. WY. WY. bd. bd. bd. t. b		41,72		41,61		- 5,4	9,7		1	MN	NA.	NW.	ht, ht.	ht. ht.	ht. ht.
03 - 3,2 + 1,6 + 0,3 + 1,3 + 1,2 SW. W. W. W. Dd. Nbl. bd. 59 + 0,2 + 2,4 + 1,7 + 2,2 + 2,3 SW. SW. W. W. Dd. bd. 42 + 1,1 + 1,4 + 1,3 + 1,3 + 0,5 NW. NW. W. W. Dd. r. bd. 99 - 1,6 + 0,6 - 0,7 0,0 0,0 V. WNW. W. W. Dd. r. bd. r. 15 + 2,2 + 1,2 + 1,8 + 2,2 W. W. W. Dd. r. 17 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. O. Dd. bd. Sp. bd. 17 - 7,7 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. O. Dd. Sp. bd.		38,58	_	38,00	-10,3		8.9		1	SW.	SW.	SW.	pq.	bd. Sn.	þď.
59 + 0,2 + 2,4 + 1,7 + 2,2 + 2,3 SVV. SVV. SVV. bd. bd.  42 + 1,1 + 1,4 + 1,3 + 1,3 + 0,5 NVV. VV. VV. VV. VV. bd. r. bd. r.  99 - 1,6 + 0,6 - 0,7 0,0 0,0 VV. VV. VV. VV. bd. r. bd. r.  36 - 0,8 + 2,2 + 1,2 + 1,8 + 2,2 VV. VV. VV. bd. r.  37 - 7,7 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. O. bd. Sp. bd.		39,50	_	39,03	3.2		60		+	SW.	W	M	Pq. NPI.	Þď.	Pq
71 + 1,5 + 2,4 + 1,7 + 2,2 + 1,8	46,89 40,77	40,77	_	40,59	+ 0,2	٠.	1.7		1	SW.	S.W.	SXV	ጀ	.bd.	۶
42 + 1,1 + 1,4 + 1,3 + 1,3 + 0,5 NVV. NVV. NV. Bd. r. bd. t. 99 - 1,6 + 0,6 - 0,7 0,0 0,0 VV. VVVVVV. VV. bd. r. bd. r. 36 - 0,8 + 2,2 + 1,2 + 1,8 + 2,2 VV. VVV. VV. SVV. bd. r. bd. r. 33 + 0,3 - 5,0 + 0,3 - 3,5 - 5,0 NO. 0. 0. bd. bd. bd. r. bd. r. 1,7 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. 0. NO. bd. Sp. bd. bd.		39,92	_	39.71	+ 1.5	٠.	1.7		1	A	. M	×	ta .	· .bd.	bd. t.
36 - 1,6 + 6,6 - 6,7 - 6,0 + 6,2 vv. vvnvv. vv. bd. r. bd. r. 33 + 6,3 - 5,0 + 0,3 - 5,0 + 0,3 - 5,0 + 0,3 - 5,0 + 0,7 - 7,7 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 + 0,0 0. No. bd. So. bd. so. bd.		39.80		40,42	111		13		1	MM	MM	ż	bd. t. r.	bd. t.	Pq.
36 - 0,8 + 2,2 + 1,2 + 1,8 + 2,2 VV. VV. SVV. bd. r. bd. r. 33 + 0,3 - 5,0 + 0,3 - 5,0 NO. 0. 0. bd. bd. bd. r. 17 - 6,8 - 7,7 - 6,8 - 7,7 - 7,4 - 7,8 NO. 0. NO. bd. Sp. bd. bd.		36,68	-	38,99	9.1		0.7		•	¥.	WWW.	X	P.q.	Þ.	Þď.
33 + 0,3 - 5,0 + 0,3 - 3,5 - 5,0 NO. 0. 0. bd. bd. bd.		34,05	_	33,36	8.0		1.2		+	X.		SW.	bd. r.	bd. r.	bď. r.
17 - 7.7 - 6.8 - 7.7 - 7.4 - 7.8 NO. 0. NO. 1 bd. Sp. bd.	_	83.71		34.33	+ 0.3		0.3		1	ÓZ	ó	Ö	pq.	Þď.	Þď.
		38.15		38.17	17.7		7.7		1	NO.	Ö	NO.	bd. Sn.	Þď.	þq.

## (December 1835.)

. 1	Ramo	Rammeter he: 00 R	. O.	- Therm	Thormoeranh	_	Themometer R	~	,	7 -: M			- Tag	1	1
Tag					1	1				3			VV OTTOF.		
l	9 U.	12 U.	3 U.	Min.	Max.	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	9 U.	12 U.	3 U.	
21		40.20	40.03	-11.1	6.2	-10.4	- 7.7	<b>6.2</b>	0	SW	NW	he he	179	2	
22	40,69	40,66	40,53	1,4	1,5	1,8,1	6,1 –	1,5		A	WSW.	Þď.	P	bd. Sm	
R	_	38,48	38,43	1 2,2	+ 1,8	+ 0,8	+ 1,7	+ 1,8	8	8	MM	pq.	P.	bd. r.	
7		39,13	39,52	9,0 +	1,0	+ 0,7	10,7	+ 0,3	NO.	NW.	ż	Þď.	þ	P t	
8	_	37,51	37,18	80	+ 3,1	+ 1,6	+ 2,2	1.8.1	MN	NW.	z	Pq	pq.	4	
<b>5</b> 8		40,85	40,96	2,4	128	1.24	1.8.1	1.4.3	.80	80.	S	Þq.	1	j t	
27	_	38,06	82,88	13,7	8.0 +	+ 0.5	+ 0.7	+ 0.7	Š	X	×	PA	pq.	7	
28		37,61	37,08	90+	+ 2,0	1,7	9,1	+ 1,7	Ŋ.	×	SW.	bd. r.	Þq.		
8	-	32,02	31,97	8'0 +	+ 3,6	1 33	+ 3,2	+ 2,7	WNW.	NW.	NW.	bd. st.	<b>&gt;</b>		
ଛ	_	32,74	32,70	6,0	+ 1,5	+ 0,5	8°0°+	90	Z.X.	N.W.	NW.	Pq.	bd. Sn.	E	7
8	-	38,38	38,70	3,5	3,9	3,5	- 4,3	- 4,5	ż	Z	ż	bd.Sn.	Sn. bd.	ż	`
Dini	36,07	35,99	35,97	十 0,75	+ 3,33	+ 1,41	+ 2,72	+ 2,43	Mitte	Mittel vom 1 bis	bis 10				
	38,74	88,88	38,42	3,01	86,0	1,84	-1,27	1,45	•	. 11	- 20				
	37,87	37,79	37,72	89,58 9,68	90'0	1,12	0,55	0,00	•	. 21	. 31			•	
C	37,56	37,47	37,37	1,78	十 0,74	0,54	+ 0,27	10°0 +	•	-	31			,	
, LC				٠			•						•	,	

ht. ht. = gans heiter; ht. = heiter; w. = wolkig; v. = vermischt; bd. = bedeckt; t. = trübe; n. = neblig; N. = Nebel; r. = regnigt; R. = Regen; Sn. = Schnee; Rf. = Reif; St. = Sturm; st. = stürmisch; G. = Gewitter; Gw. = Gewitterwolken; H. = Hagel. — Höbe des Barometers über dem Strafeenpflaster = 16,5 Par. Fufs. — Angabe seines §tandes, der Ueberschule über 300 Par. Lin. Erläuterungen.





Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 36. St. 2.

